

054.
yri-
éra-
ines,
e de
line,
nes,
allo-
ines,
069.
thy-
qui-
inc,
can-
s ou
ène,
083.
ines
086.
nes,

nes,
092.

nes,
094.
quo-

tre
nyl-
ini-

096-

TRAITÉ
DE
CHIMIE ORGANIQUE

SÉRIE CYCLIQUE

II. — Combinaisons carbocycliques.

Aux combinaisons acycliques, grasses ou aliphatiques (v. t. I) formées uniquement de chaînes ouvertes se rattachent les combinaisons carbonées qui renferment, au contraire, des chaînes fermées ou cycliques, et auxquelles on a donné le nom de combinaisons carbocycliques. On différencie ainsi les chaînes uniquement carbonées d'autres chaînes cycliques constituées par des éléments autres que le carbone, par exemple, les combinaisons azocycliques qui, comme l'acide azothydrique et ses dérivés, ne renferment que des atomes d'azote. Les combinaisons carbocycliques sont aussi désignées sous le nom de combinaisons isocycliques, bien que cette dénomination ait l'inconvénient d'être trop générale : elle comprend, en effet, toutes les combinaisons qui renferment un noyau composé d'atomes d'un seul et même élément. Par opposition aux combinaisons carbocycliques ou isocycliques, on distingue les combinaisons hétérocycliques, dans lesquelles le noyau se trouve formé par l'union d'atomes d'éléments différents.

Les hydrocarbures carbocycliques fondamentaux sont isomères des carbures éthyléniques renfermant le même nombre d'atomes de carbone et possèdent une chaîne carbonée cyclique composée de trois à neuf groupements méthyléniques. On les désigne, soit en mettant en évidence les groupements méthyléniques qu'ils renferment, sous le nom générique de *carbures polyméthyléniques*, soit en les ramenant aux carbures éthyléniques isomères, ou aux carbures saturés correspondants nommés à l'aide de la nomenclature de Genève, sous les noms de *R-oléfines*¹ (*B.* 21, 2720 *Ann.*; 26, 1085 *Ann.*) ou de *cyclo-paraffines*, *carbures cyclaniques*.

¹ R = Ring.

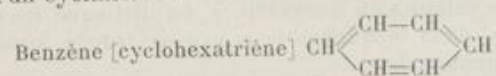
cyclanes. De ces trois nomenclatures, la première et la troisième sont seules utilisées.

| | |
|--|--|
| Cyclopropane, triméthylène | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ |
| Cyclobutane, tétraméthylène | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ |
| Cyclopentane, pentaméthylène | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ |
| Cyclohexane, hexaméthylène | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ |
| Cycloheptane, heptaméthylène | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ |
| Cyclooctane, octométhylène | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ |
| Cyclononane, nonométhylène | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ |

Le cyclohexane est également connu sous le nom d'hexahydrobenzène et le cycloheptane sous le nom de subérane. Nomenclature des combinaisons cycliques, v. B. 29, 587.

Aux carbures cyclaniques (cyclanes, cycloparaffines) se rattachent les carbures cycléniques (cyclènes, cyclo-oléfines), les carbures cycladiéniques (cycladiènes, cyclodioléfines), les carbures cyclatriéniques (cyclatriènes, cyclotrioléfines) et il existe entre ces carbures les mêmes relations qu'entre les carbures saturés et les carbures mono-, di- et triéthyléniques acycliques.

Parmi les combinaisons carbocycliques, le benzène, hydrocarbure fondamental de la série aromatique ou benzénique, la plus riche en composés organiques, possède une importance toute spéciale. Si l'on admet pour ce carbure la formule proposée par Kékulé : noyau composé de 6 atomes de carbone reliés alternativement par une liaison simple et double, et c'est l'hypothèse à laquelle nous nous arrêterons, le benzène n'est autre qu'un cyclatriène :



Le benzène est susceptible de fixer de l'hydrogène en se transformant en hexahydrobenzène, cyclohexane ou hexaméthylène. D'autre part, le nombre des composés aromatiques que l'on peut rattacher aux deux carbures fondamentaux résultant de l'hydrogénation partielle du benzène, le dihydro- et le tétrahydrobenzène [cyclohexadiène et cyclohexène] s'accroît de jour en jour; on les désigne, de même que les dérivés hexaméthyléniques (dérivés de l'hexahydrobenzène) sous le nom générique de *combinaisons hydroaromatiques*. Dans cette classe rentrent un grand nombre de composés naturels, en particulier ceux qui appartiennent aux séries des terpènes et du camphre. Si nous nous en tenions au plan que

nous venons d'exposer, nous ferions suivre l'étude de chaque système de cyclanes de l'étude du système correspondant de cyclènes, renfermant le même nombre d'atomes de carbone. Mais la connaissance des propriétés des combinaisons aromatiques est d'une telle importance en ce qui concerne l'étude des combinaisons hydroaromatiques elles-mêmes que nous croyons préférable de suivre l'ordre inverse. Nous étudierons en premier lieu les combinaisons tri-, tétra-, penta-, hepta-, octo- et nono-carbocycliques en terminant par les composés hexacarbo-cycliques.

Les combinaisons aromatiques jouissent, à beaucoup de points de vue, de propriétés caractéristiques et très différentes de celles des combinaisons acycliques. Il n'en est pas de même des combinaisons hydroaromatiques et des combinaisons tri-, tétra-, penta-, hepta-, octo- et nono-carbo-cycliques qui se rapprochent au contraire, au point de vue chimique, des combinaisons acycliques soit non saturées, soit saturées, selon qu'elles renferment ou non dans leur molécule des groupes d'atomes de carbone unis par des doubles liaisons. On s'est appuyé sur cette analogie de propriétés pour proposer de désigner ces composés, par opposition aux composés aromatiques, sous les noms de combinaisons non saturées ou saturées aliphatiques-cycliques ou alicycliques (B. 22, 769).

Les recherches effectuées sur les combinaisons carbocycliques ont montré que les chaînes tri- et tétraméthyléniques s'ouvrent beaucoup plus facilement que les chaînes penta- et hexaméthyléniques, tandis que, d'autre part, les chaînes hepta- et octométhyléniques se forment beaucoup plus difficilement et jouissent généralement de la propriété de se *condenser* en chaînes renfermant un nombre moindre d'atomes de carbone.

Nous avons eu déjà l'occasion de signaler des phénomènes analogues à propos de la formation d'un certain nombre de dérivés hétérocycliques acycliques, par exemple des lactones, des lactames et des anhydrides d'acides bibasiques (v. t. I), etc. Nous avons indiqué à propos des acides alcools un mode de représentation de la disposition spatiale (configuration) des chaînes carbonées qui permet de se rendre compte de la difficulté de formation des α - et β -lactones et de l'extrême facilité avec laquelle les γ - et δ -lactones prennent, au contraire, naissance.

Théorie de la tension. — Cette théorie a été imaginée par A. v. Baeyer dans le but d'expliquer les différences de stabilité des chaînes tri-, tétra-, penta- et hexaméthyléniques (B. 18, 2278; 23, 1275). Elle repose sur la conception suivante : « les quatre valences de l'atome de carbone agissent dans des directions qui unissent le centre d'une sphère aux sommets du tétraèdre régulier inscritible et font, par suite, entre elles des angles égaux à $109^{\circ}28'$ ». Ces quatre lignes de liaison portent le nom d'axes.

« La direction suivant laquelle s'exercent les forces attractives peut subir une déviation ayant pour résultat de déterminer dans la molécule une tension croissant avec la valeur de cette déviation. » L'hypothèse suivant laquelle les forces attractives agiraient toujours sous le même angle est rejetée et la valeur de l'angle de déviation constitue une mesure de la *tension*. « Dans le cas de l'éthylène, la direction des forces attractives de deux valences de chaque atome de carbone subit pour chacun de ces atomes une déviation égale et telle que les deux directions deviennent parallèles. L'angle final de déviation est pour l'éthylène $\frac{109^{\circ}28'}{2} = 54^{\circ}44'$. Dans le cas du triméthylène,

COMBINAISONS CARBOCYCLIQUES

4

que l'on peut se représenter comme un triangle équilatéral, la valeur de l'angle que font les axes entre eux est de 60° et par suite la déviation que subit chacun d'entre eux est $1/2 (109^\circ 28' - 60^\circ) = 24^\circ 44'$.

On peut, de la même façon, calculer les déviations correspondant aux différentes chaînes hydroaromatiques :

| | | | |
|---|---------------------------------------|-----|-----------------|
| Cyclobutane (tétraméthylène) | $1/2 (109^\circ 28' - 90^\circ)$ | $=$ | $9^\circ 44'$ |
| Cyclopentane (pentaméthylène) | $1/2 (109^\circ 28' - 108^\circ)$ | $=$ | $0^\circ 44'$ |
| Cyclohexane (hexaméthylène) | $1/2 (109^\circ 28' - 120^\circ)$ | $=$ | $5^\circ 16'$ |
| Cycloheptane (héptaméthylène) | $1/2 (109^\circ 28' - 128^\circ 34')$ | $=$ | $-9^\circ 33'$ |
| Cyclooctane (octométhylène) | $1/2 (109^\circ 28' - 135^\circ)$ | $=$ | $-12^\circ 51'$ |
| Cyclononane (nonométhylène) | $1/2 (109^\circ 28' - 140^\circ)$ | $=$ | $-15^\circ 16'$ |

Il est nécessaire d'admettre que les atomes de carbone sont tous contenus dans un même plan, le plan de la chaîne.

C'est dans le cas de l'éthylène que la déviation des forces attractives des deux valences, et par suite la tension, atteint son maximum; il suit de là que la chaîne de l'éthylène sera très instable et sera très facilement rompue par le chlore, le brome, l'acide bromhydrique et l'iode. Le triméthylène fixe déjà les halogènes beaucoup plus difficilement.

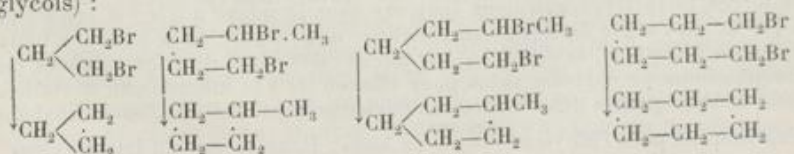
Les chaînes tétra-, penta-, hexaméthyléniques ne se comportent plus comme des combinaisons non saturées et sont très stables vis-à-vis des halogènes, des hydracides et du permanganate de potassium. La détermination des chaleurs de combustion des cycloparaffines les plus simples vient à l'appui de l'hypothèse de Baeyer : les valeurs obtenues vont, en effet, en décroissant du triméthylène à l'hexaméthylène (B. 25, R. 496). La théorie de Baeyer montre que la chaîne pentaméthylénique se forme avec une facilité plus grande encore que la chaîne hexaméthylénique et ceci explique le nombre de recherches, d'ailleurs couronnées de succès, qui ont été consacrées à la préparation des dérivés pentaméthyléniques (comp. B. 28, 655).

Carbures cyclaniques ou polyméthyléniques, cyclanes.

Méthodes de cyclisation.

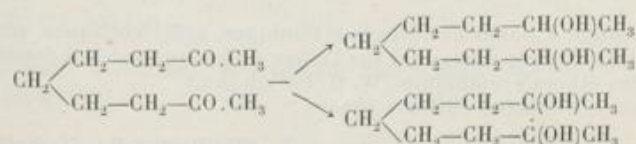
Les méthodes permettant de passer d'une chaîne ouverte à une chaîne fermée, autrement dit, de réaliser la cyclisation d'une combinaison acyclique méritent une mention spéciale. Elles reposent en général sur des réactions synthétiques dans lesquelles entrent en combinaison des atomes de carbone qui ne sont pas unis directement. Ces réactions qui ont été déjà décrites à différentes reprises dans le tome I constituent le lien génétique qui unit les paraffines aux cycloparaffines; nous rappellerons rapidement les plus importantes d'entre elles :

1. Les carbures cyclaniques proprement dits prennent naissance par action du sodium (comp. réaction de Würtz, t. I, paraffines) ou du zinc sur les dérivés dibromés des carbures saturés (éthers bromhydriques des glycols) :

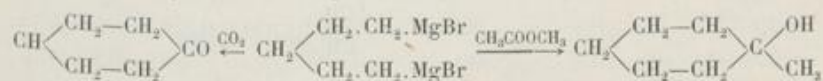


Les dérivés α -bromés des acides de la série glutarique se transforment par simple action de la potasse alcoolique en acides cyclopropane-carboniques (v. p. 10 et 11).

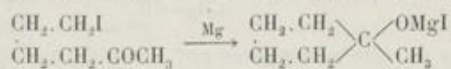
2. Cyclisation pinaconique. — La réduction des cétones conduit, à côté d'alcools secondaires, à des glycols bitertiaires, les pinacones. Le diacétylpentane, par exemple, donne, par réduction, naissance à un glycol acyclique disecndaire et à un glycol ditertiaire ou pinacone cyclique (v. C. 1898 I, 888 ; II, 920) :



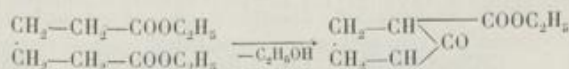
3. Cyclisation au moyen des combinaisons organométalliques. — Le dérivé dimagnésien mixte correspondant au 4,5-dibromopentane se transforme par condensation avec l'acétate de méthyle en méthylcyclohexanol, tandis que, traité par l'anhydride carbonique, il donne naissance à la cyclohexanone :



La méthode de préparation synthétique des alcools tertiaires par condensation des iodures d'alcoylmagnésium avec les cétones (v. t. I) appliquée à l'iodure de β -acétobutyle fournit un alcool tertiaire cyclique :

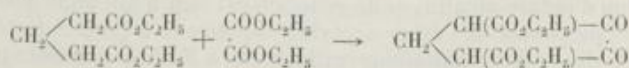


4a. Condensation acétylacétique intramoléculeire. — L'éther adipique traité par le sodium se cyclise par élimination intramoléculeire d'une molécule d'alcool en conduisant, par une condensation analogue à celle qui sert de base à la préparation de l'éther acétylacétique, à un éther β -cétonique cyclique :



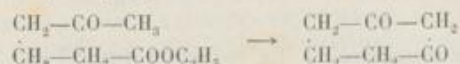
Les éthers des acides piméliques se comportent de la même manière en donnant naissance à des éthers β -cétoniques renfermant une chaîne fermée hexatomique.

4b. Condensation oxalacétique. — L'éther oxalique se condense avec l'éther glutarique en présence d'éthylate de sodium en fournissant l'éther cyclopentanedionedicarbonique :



Les éthers β -alcoylglutariques, l'éther acétonedicarbonique, la méthyléthylcétone, la dibenzylcétone, etc., se condensent de la même manière avec l'oxalate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium.

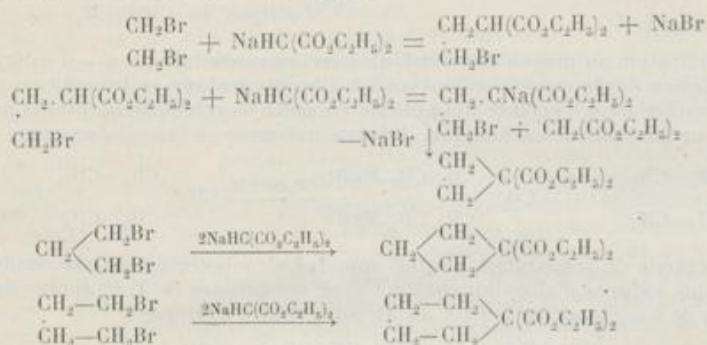
4c. Formation intramoléculaire des β -dicétones. — L'éthylate de sodium cyclise l'éther γ -acétylbutyrique avec formation de cyclohexanedione :



Les éthers α - et ζ -cétoniques, soumis à un traitement identique, conduisent à des β -dicétones *extracycliques*¹ des séries cyclopentanique et cyclohexanique.

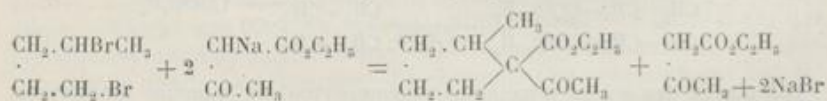
5. Cyclisation à partir des éthers maloniques, acétylacétiques, etc. — Les bromures d'alcoylène réagissent sur l'éther malonique sodé en donnant naissance à des éthers cyclaniques (W. H. Perkin jun.).

La réaction s'effectue en trois phases :



Cette méthode a pu être généralisée par l'emploi, au lieu des bromures d'alcoylènes, des dérivés d'addition bromés des éthers oléfinemono- et dicarbo- niques et a permis ainsi de préparer un nombre considérable de dérivés cyclopropaniques. L'éther cyanacétique se comporte exactement comme l'éther malonique (C. 1899 II, 36, 824).

Lorsqu'on fait réagir l'éther acétylacétique sodé sur le 1,4-dibromo-n-pen- tane, on obtient l'éther méthylacétyl-1,2-cyclopentane-carbonique (B. 21, 742) :

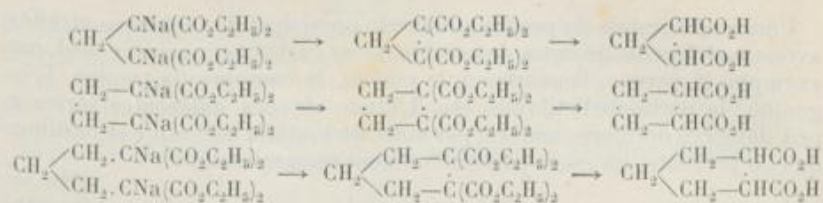


D'une manière identique, le 1,5-dibromopentane conduit à l'éther α -acétyl- cyclohexanecarbonique (B. 40, 3943).

6. Les dérivés disodés des éthers alcoylènedimaloniques se cyclisent sous l'influence du brome ou de l'iode par élimination d'une molécule de bromure ou d'iodure alcalin ; cette réaction est tout à fait analogue à celle qui permet de passer de l'éther acétylacétique sodé à l'éther diacétylsuc- cinique et de l'éther malonique monosodé à l'éther dimalonique. Les éthers cyclane-tétracarboniques qui prennent ainsi naissance perdent

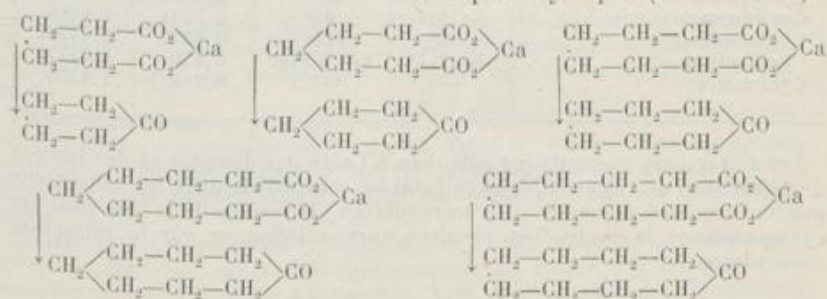
¹ Les dérivés extracycliques renferment leur groupement fonctionnel caractéristique en dehors de la chaîne cyclique.

facilement 2 CO₂ en se transformant en acides cyclanedicarboniques (W. H. Perkin jun.) :



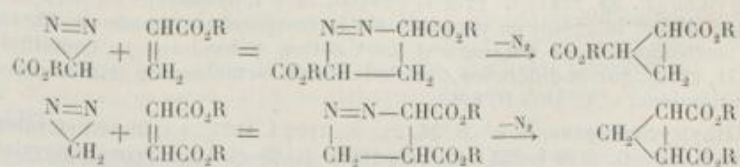
L'iode réagit d'une manière identique sur le dérivé disodé de l'éther $\alpha\alpha_1$ -diacétyladipique.

7. Cyclisation cétonique. — Les sels de calcium de certains acides bibasiques acycliques normaux, soumis à la distillation sèche, donnent naissance à des cétones cycliques : cette réaction est identique à celle qui permet d'obtenir des cétones à chaîne ouverte par distillation sèche des sels de calcium des acides monobasiques acycliques (J. Wislicenus) :



7a. Les anhydrides des acides des séries adipique et pimélique et leurs produits de substitution alcoylés se dédoublent, par distillation à la pression ordinaire, en CO₂ et cétones cycliques (H. G. Blanc, v. t. I.).

8. Les dérivés diazoïques acycliques, tels que le diazométhane et l'éther diazoacétique (t. I), se fixent sur les éthers des acides non saturés mono- et bibasiques en donnant naissance à des azoïques cycliques, dérivés de la pyrazoline, qui se dédoublent facilement par élimination d'azote en acides cyclopropanecarboniques (E. Buchner) :



V. aussi la condensation du benzène avec l'éther diazoacétique avec formation d'éther isophénylacétique (éther norcaradiènegcarbonique).

I. Dérivés tri-, tétra-, penta-, hepta-, octo- et nonocarbocycliques.

Un grand nombre de produits naturels possèdent des relations étroites avec ces différents groupes de combinaisons carbocycliques : ce sont, par exemple, la carone, l'eucarvone, le pinène, le camphre, la tropine, l'ecgonine, la pseudopelletièreine, etc. L'étude de ces différentes séries a pris dans ces dernières années, par suite de l'intérêt théorique et pratique qu'elle présente, un essor particulièrement remarquable.

Le tableau suivant réunit les principales propriétés physiques des carbures cyclaniques les plus simples (B. 40, 3981) :

| NOMS | F. | E. | D ₄ ^o | n _D |
|------------------------|---------|------------|-----------------------------|----------------|
| Cyclopropane | gazeux | vers - 33° | — | — |
| Cyclobutane | liquide | 11-12° | 0,7038 | 1,37520 |
| Cyclopentane | — | 49° | 0,7633 | 1,40855 |
| Cyclohexane | + 6,4° | 81° | 0,7934 | 1,4266 |
| Cycloheptane | - 12° | 118° | 0,8275 | 1,44521 |
| Cyclooctane | + 11,5° | 145,3-148° | 0,850 | 1,44777 |
| Cyclononane | — | 170-172° | 0,785 (?) | 1,4328 |

Les réfractions moléculaires calculées à l'aide des densités et des indices de réfractions qui figurent dans ce tableau concordent avec les réfractions moléculaires théoriques (v. t. I, Introduction). Il résulte de là que dans les cycloparaffines la cyclisation n'exerce aucune influence sur la réfraction moléculaire.

A. Groupe du cyclopropane.

Cyclopropane, triméthylène $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$, gaz facilement condensable. Il se forme par action sur le bromure de triméthylène du sodium (Freund, 1882) ou de l'alcool et de la poudre de zinc (B. 20, R. 706; J. pr. Ch. [2] 76, 512). Il fixe inversement le brome, surtout en présence d'acide bromhydrique, en régénérant principalement le bromure de triméthylène $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$. (v. C. 1900 II, 465, 1267); il fixe également l'acide iodhydrique (formation d'iodure de n. propyle), mais plus difficilement que le propylène; il s'isomérisé au rouge en propylène (B. 29, 1297; C. 1899 I, 925; II, 287). L'hydrogène en présence de nickel divisé le réduit en propane dès la température de 80° (B. 40, 4459). Le permanganate de potasse est sans action à froid sur le triméthylène (B. 21, 1282). Sur la différence des chaleurs de formation du triméthylène et du propylène, v. C. 1899 II, 801.

Méthylcyclopropane, E. 4° (B. 28, 22; C. 1902 I, 4277). **1,1-Diméthylcyclopropane**, E. 21° (C. 1899 I, 254; 1900 II, 1069). **1,1,2- et 1,2,3-Triméthylcyclopropane**, v. B. 34, 2856. **Vinylcyclopropane** $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CHCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 40°, D. 0,73; on l'obtient par une réaction caractéristique en faisant agir l'alcool et la

poudre de zinc sur le tétrabromhydrate de la pentaérythrite (v. t. D); KMnO_4 l'oxyde en un glycol $\begin{matrix} \text{CH}_2 & \text{CHOH} \\ & | \\ \text{CH}_2 & \text{CH} \\ & | \\ & \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$ que l'acide nitrique étendu transforme

lui-même en acide α -oxyglutarique; il fixe le brome en donnant un dibromure qui chauffé avec de l'oxyde de plomb, donne naissance à la cyclopentanone (p. 18) (B. 29, R. 780; C. 1897 II, 696; v. C. 1898 II, 475 Ann.); il fixe de même N_2O_3 en donnant un pseudo-nitrosite, F. 145°, qui conduit, par réduction, d'une part à la cyclobutanone et d'autre part à la diamine $\text{C}_3\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$, E. 180-185° (B. 41, 915). Autre constitution attribuée au vinyltriméthylène, v. B. 40, 3884.

Diméthylméthylène-cyclopropane $\begin{matrix} \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 \end{matrix}$ (?), E. 70-71°; il se forme par ébullition du diméthyltriméthylénecarbinol avec l'anhydride acétique (C. 1903 II, 403; 1909 I, 1859).

Monochlorocyclopropane, E. 43° (B. 24, R. 637). **Dichlorocyclopropane**, E. 74° (B. 25, 1954).

Aminocyclopropane (C_3H_5) NH_2 , E. 49°, action de KOH sur l'amide cyclopropanecarbonique (C. 1901 II, 579). Miscible à l'eau en toutes proportions, il possède l'odeur de la propylamine. L'acide nitreux le transforme par ouverture du noyau en alcool allylique (C. 1903 I, 1704).

Cyclopropylméthylamine (C_3H_5) CH_2NH_2 , E. 86°; elle se forme par réduction du nitrile cyclopropanecarbonique. L'acide nitreux la transforme en cyclopropanecarbinol et par extension de sa chaîne cyclique en cyclobutanol (B. 40, 4393).

Cyclopropylcarbinol (C_3H_5) CH_2OH , E. 123°, réduction par le sodium et l'alcool de l'éther cyclopropanecarbonique (B. 40, 4397). HBr concentré le transforme en 1,3-dibromobutane (C. 1908 I, 818). **Cyclopropyl-éthylcarbinol**, E. 140°; **cyclopropyl-isopropylcarbinol**, E. 151°, réduction des cétones correspondantes.

Cyclopropyldiméthylcarbinol (C_3H_5) $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, E. 127°; il prend naissance par action de $\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{I}$ sur l'acétylecyclopropane ou l'éther cyclopropanecarbonique; chlorure, E. 132°; bromure, E. 152°. L'acide oxalique l'isomérisé, par ouverture de la chaîne cyclique, en oxyde de diméthylcyclobutane $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{O}$ (B. 34, 3887). **Cyclopropanediéthylcarbinol** (C_3H_5) $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$, E. 158°. **Cyclopropylméthyléthylcarbinol** (C_3H_5) $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{OH}$, E. 141° (C. 1909 I, 1859).

Cyclopropyl-formaldéhyde $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CHO}$, E. 98°, oxydation chromique du cyclopropanecarbinol.

Acétylecyclopropane $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{COCH}_3$, E. 113°; on l'obtient 1. par élimination de HBr sous l'influence de KOH dans la molécule du bromure d'acétopropyle (C. 1898 II, 474). 2. par action de la chaleur sur l'acide acétylecyclopropanecarbonique (p. 10), 3. par action de $\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{I}$ sur le cyanure de triméthylène. Les acides minéraux ouvrent la chaîne triméthylénique. Cétones homologues, v. C. 1909 I, 1859.

Acides cyclopropanecarboniques (A. 284, 197). — Ils se forment par les méthodes générales de cyclisation 5, 6 et par la méthode 8 qui conduit uniquement aux dérivés cyclopropaniques (p. 7). Les acides cyclopropanepolycarboniques qui renferment deux carboxyles unis au même atome de carbone

perdent facilement une molécule d'anhydride carbonique en donnant naissance à des acides renfermant un carboxyle de moins. Les acides cyclopropanepolycarboniques donnent lieu, suivant que leur carboxyles sont situés de part et d'autre ou au contraire du même côté du plan de la chaîne triméthylénique, à des phénomènes d'isomérisie remarquables (formes *cis* et *trans*) et tout à fait comparables aux phénomènes d'isomérisie observés dans le cas des trithioaldehydes (t. I).

Acide cyclopropanecarbonique $C_3H_5CO_2H$, F. 48°, E. 183°, isomère de l'acide crotonique; le brome le transforme par ouverture de la chaîne triméthylénique en acide α,γ -dibromobutyrique (C. 1909 II, 4130); nitrile, E. 118°, se forme par distillation du γ -chlorobutyronitrile sur KOH; éther éthylique, E. 134°; chlorure, E. 121°; amide, F. 124° (C. 1901 II, 379; 1902 I, 913); anilide, F. 112°.

Acide *trans*-phénylcyclopropane-2-carbonique C_6H_5CH $\begin{matrix} \diagup CH-COOH \\ \diagdown CH_2 \end{matrix}$, F. 105°.

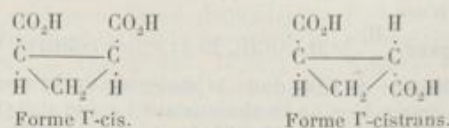
il prend naissance par fixation de l'éther diazoacétique sur le styrolène (v. ce nom) (mode de formation 8, p. 7). Il se dédouble facilement en acide *trans*-triméthylène-1,2-dicarbonique (B. 36, 3784).

Acide 2,2-diméthylcyclopropanecarbonique $(CH_2)_2C$ $\begin{matrix} \diagup CHCOOH \\ \diagdown CH_2 \end{matrix}$, E.₁₀ 100°; il possède une odeur prononcée d'acide butyrique. L'éther éthylique, E.₁₂ 90°, se forme par élimination de HBr dans la molécule de l'éther 3,3-diméthyl- γ -bromobutyrique (C. 1907 II, 897).

Acide cyclopropane-1,1-dicarbonique, acide vinaconique $\begin{matrix} CH_2 \\ \diagdown \\ CH_2 \end{matrix} C(CO_2H)_2$, F. 140° (v. méthode 5, p. 6). HBr le transforme en acide bromo-éthylmalonique $BrCH_2CH_2CH(CO_2H)_2$; il fixe le brome (B. 18, 3314), mais par contre NO_2H , MnO , K ainsi que l'hydrogène naissant restent sans action (B. 23, 704; 28, 8). L'éther vinaconique se condense avec le malonate d'éthyle sodé en donnant naissance à l'éther butanetetra-carbonique et, par suite, se comporte dans ce cas d'une manière identique aux éthers α,β -éthyléniques (v. t. I et B. 28, R. 464). Constitution de l'acide vinaconique et de l'acide méthylvinaconique homologue, v. A. 294, 89. **Acide 1,1-cyanocyclopropanecarbonique**, F. 149°, condensation du bromure d'éthylène avec l'éther cyanacétique sodé (C. 1899 II, 824).

Ether acétylcyclopropanecarbonique $\begin{matrix} CH_2 \\ \diagdown \\ CH_2 \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup COCH_3 \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix}$, E. 195°, action du bromure d'éthylène sur l'éther acétylacétique sodé (B. 17, 1440).

Acide cyclopropane-1,2-dicarbonique; il est connu sous les deux formes *cis* et *cistrans* ou *trans* (A. 284, 212):



Acide *cis*-cyclopropane-1,2-dicarbonique, F. 139°; anhydride, F. 59°; il se forme par action de la chaleur sur les acides triméthylène-1,2-tri- et 1,2-tétracarboniques. **Acide *trans*-cyclopropane-1,2-dicarbonique**, F. 175°, se forme aussi par action de la potasse alcoolique sur l'éther monobromoglutarique (C. 1900 I, 284). Il se dédouble par l'intermédiaire de son sel de quinine, de la même façon que l'acide *trans*-cyclopropane-1,2,3-tricarbonique (v. plus loin),

en ses deux isomères optiques (B. 38, 3112). Ether méthylique, E. vers 210°, se forme, à côté d'ether glutaconique, à partir de l'ether acryldiazoacétique (mode de formation 8, p. 7) et par fixation du diazométhane sur l'ether fumarique (B. 27, 1888; 28, R. 290).

Acide cis-phényl-trans-2,3-cyclopropanedicarbonique $C_6H_5CH \begin{matrix} \diagup CHCOOH \\ \diagdown CHCOOH \end{matrix}$ F.

175°; anhydride, F. 134°; on l'obtient par action de l'ammoniac alcoolique sur l'ether α -bromobenzylidenedimalonique ou par fixation de l'ether diazoacétique sur l'ether cinnamique (B. 36, 3774; J. pr. Ch. [2] 75, 490).

Acide cyclopropane-1,2-tricarbonique $CH_2 \begin{matrix} \diagup C(CO_2H)_2 \\ \diagdown CHCO_2H \end{matrix}$ F. 187° (déc.). Ether

éthylrique, E. 276°; il se forme à partir de l'ether $\alpha\beta$ -dibromopropionique (B. 17, 1187) et par action de l'ether α -bromacrylique sur l'ether malonique sodé (mode de formation 5, p. 6) (B. 20, R. 140, 258).

Acide cyclopropane-1,2,3-tricarbonique sym. $CO_2HCH \begin{matrix} \diagup CH.CO_2H \\ \diagdown CH.CO_2H \end{matrix}$ forme cis, F.

150-153°; forme trans, F. 220°. Anhydride, F. 187°, E. 265°. L'acide cis se forme à partir de l'acide cyclopropane-1,2,3-tétracarbonique (B. 17, 1652), l'acide trans à partir de l'ether fumarique-diazoacétique (B. 23, 2583); l'acide trans s'obtient, d'autre part, par oxydation permanganique de l'acide isophénylacétique (norcaradiène-carbonique) (p. 7) (B. 34, 995). **Acides alcoylcyclopropanetricarboniques**, v. B. 27, 868.

Acide cyclopropane-1,2-tétracarbonique $CH_2 \begin{matrix} \diagup C(CO_2H)_2 \\ \diagdown C(CO_2H)_2 \end{matrix}$; il se transforme à 200°

en anhydride de l'acide cis-1,2-dicarbonique. Ether éthylrique, F. 43°, E. 187°, s'obtient par le mode de formation 6, p. 6 (B. 23, R. 241).

Acide cyclopropane-1,2,3-tétracarbonique $(CO_2H)_2C \begin{matrix} \diagup CHCO_2H \\ \diagdown CHCO_2H \end{matrix}$; il se trans-

forme à 95-100° en acide cis-1,2,3-tricarbonique. Ether éthylrique, E. 246°, à partir de l'acide dibromosuccinique (mode de formation 5, p. 6). L'acide cis-1,2-trans-1,3-tétracarbonique se décompose à 196-198° (B. 28, R. 290).

Acide 1,1-diméthylcyclopropane-2,3-dicarbonique, acide caronique

$(CH_3)_2C \begin{matrix} \diagup CHCO_2H \\ \diagdown CHCO_2H \end{matrix}$; l'acide trans, F. 213°, se transforme, lorsqu'on le chauffe avec

de l'anhydride acétique, en forme cis, F. 176°; l'anhydride de la forme cis fond à 55°. Les acides caroniques prennent naissance par oxydation permanganique de la carone (v. cétones terpéniques) qui, par suite, doit renfermer

une chaîne triméthylénique. Synthétiquement, les acides caroniques s'obtiennent par action de la potasse alcoolique sur l'ether α -bromo- $\beta\beta$ -diméthylglutari-

rique (C. 1899 I, 322); l'acide bromhydrique à chaud les isomérisent facilement en acide térébique (v. ce nom). L'ether $\alpha\alpha_1$ -dibromo- $\beta\beta$ -diméthylglutari-

chauffé avec la potasse alcoolique donne naissance à l'**acide éthoxycaronique**

$(CH_3)_2C \begin{matrix} \diagup C(OC_2H_5)CO_2H \\ \diagdown CHCO_2H \end{matrix}$, F. 138° (C. 1901 II, 110).

Acide 1,2-diméthylcyclopropane-1,2-dicarbonique, F. 154°; on attribue cette constitution à l'acide correspondant à l'ether obtenu par action de PCl_5 sur l'ether oxytriméthylsuccinique (C. 1908 I, 627).

Acides 1,1-dialcoyl-2,3-dicyanocyclopropane-2,3-dicarboniques; on les obtient en grand nombre sous forme de leurs imides, de formule générale

$R_1 \begin{matrix} \diagup C(CN)-CO \\ \diagdown C(CN)-CO \end{matrix} NH$, à partir des imides dialcoyldicyanodibromogluta-

riques (C. 1899 II, 439; 1901 I, 57).

Ether tricyanocyclopropanetricarbonique $\begin{matrix} \text{ROCOC(CN)} \\ \text{ROCOC(CN)} \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOR} \end{matrix}$, F. 419°; il se forme par action du brome ou de l'iode sur l'éther cyanacétique sodé en milieu étheré et conduit successivement par saponification aux acides triméthylène-tétra- et 1,2,3-tri-carbonique (B. 33, 2979).

Acide méthylcyclopropènedicarbonique $\text{CH}_3\text{CH} \begin{matrix} \text{C(CO}_2\text{H)} \\ \text{C(CO}_2\text{H)} \end{matrix}$, F. 200° v. B. 26. 750; 34, 1993.

B. Groupe du cyclobutane.

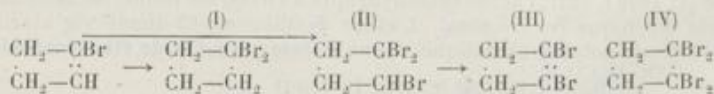
Les dérivés tétraméthyléniques peuvent être obtenus par l'emploi des méthodes générales de cyclisation 1, 5 et 6 (p. 4 et 6).

Cyclobutane, tétraméthylène $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 11-12°, D₄ 0,7038; on l'obtient

par hydrogénation du cyclobutène au moyen de l'hydrogène et du nickel à 100°; si l'on effectue l'hydrogénation à plus haute température, la chaîne s'ouvre et il se forme du butane. Le tétraméthylène possède une très faible odeur et brûle avec une flamme éclairante. Le brome et l'acide iodhydrique concentré à froid restent sans action.

Méthylcyclobutane $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CHCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 39-42°, mode de formation 1, p. 4.

Cyclobutène $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{matrix}$, gaz facilement condensable, E. 4,5-2°, D₄ 0,733; il se forme, à côté de $\Delta^{1,3}$ -butadiène, par distillation sèche de l'hydrate de cyclobutyltriméthylammonium. Il fixe le brome avec formation de 1,2-dibromocyclobutane, E. 69°, F. -2°, qui, par action de KOH, perd HBr en donnant naissance au bromocyclobutène $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CBr} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{matrix}$, huile à odeur piquante, E. 92°. Le bromocyclobutène s'oxyde en acide succinique et permet de préparer toute une série de produits de substitution bromés du cyclobutane. Il fixe HBr en fournissant le 1,1-dibromocyclobutane (I), E. 158°, le brome en conduisant au 1,1,2-tribromocyclobutane (II), E. 109°. Ce dernier composé, traité par KOH alcoolique, se transforme en 1,2-dibromocyclobutène (III), E. 155°, qui se polymérise avec une extrême facilité. KMnO₄ l'oxyde en acide succinique. Il se combine au brome en fournissant le 1,2-tétrabromocyclobutane (IV), F. 126°, puis, par bromuration plus complète, le pentabromocyclobutane C₄H₃Br₅, E. 175-185°, et l'hexabromocyclobutane C₄H₂Br₆, F. 186,5°, composé remarquable par la facilité avec laquelle il cristallise (B. 40, 3979).



Diméthylméthylènegcyclobutane $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{C}=\text{C(CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 100-102°; c'est la constitution que l'on attribue à l'hydrocarbure résultant de l'élimination de HBr dans la molécule du bromure dérivé du diméthylcyclobutanol. Réduit par HI, il s'isomérise simultanément en 1,3-diméthylcyclopentane.

Cyclobutanol, oxytétraméthylène, C₄H₇OH, E. 123°, action de l'acide nitreux sur l'aminocyclobutane ou électrolyse du cyclobutane-carbonate de potassium (B. 40, 2594, 4962). **Aminocyclobutane** C₄H₇NH₂, E. 81°, se forme par action du

brome et des alcalis sur l'amide de l'acide cyclobutanecarbonique (B. 40, 4745).

Cyclobutyl-méthylamine $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 110°, réduction du cyanure de

tétraméthylène; elle fournit, par action de l'acide nitreux, un mélange de cyclobutylcarbinol $\text{C}_4\text{H}_7\text{CH}_2\text{OH}$ et de cyclopentanol $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$ (C. 1903 I, 828).

Cyclobutylcarbinol $\text{C}_4\text{H}_7\text{CH}_2\text{OH}$, E. 142°, réduction par le sodium et l'alcool de l'éther cyclobutanecarbonique; bromure E. 137°-139° (B. 40, 4959).

Cyclobutyl-méthylcarbinol $\text{C}_4\text{H}_7\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, E. 144°, réduction de la cyclobutylméthylcétone.

Cyclobutyl-diméthyl- et -diéthylcarbinol, E. 147° et 188°; ils prennent naissance par action de $\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{I}$ et $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{I}$ sur l'éther cyclobutanecarbonique (C. 1905 II, 761; 1908 II, 1342).

Cyclobutyl-diéthylglycol $[\text{C}_4\text{H}_7\text{C}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5]_2$, F. 95°, réduction de la cyclobutyléthylcétone.

Cyclobutanone, cétotétraméthylène $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 99°, D₄ 0,9548; on l'obtient

par action du brome et des alcalis sur l'amide de l'acide α -bromocyclobutanecarbonique, 2. par ébullition du 1,1-dibromobutane avec de l'eau et de l'oxyde de plomb. L'acide nitrique l'oxyde en acide succinique (C. 1908 I, 123).

Cyclobutyl-méthyl- et -éthylcétone, E. 135° et 145°, action des dérivés organozinciques sur le chlorure de l'acide tétraméthylène carbonique (B. 25, R. 371) ou de $\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{I}$ sur l'amide correspondante (B. 41, 2431). **Dicyclobutylcétone** $(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{CO}$, E. 205°, distillation du sel de calcium de l'acide tétraméthylène carbonique.

Diméthyl- et diéthyl-cyclobutanone $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CHC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, E. 115°-120° et 160-165°.

On attribue cette constitution aux combinaisons obtenues par distillation des sels de Ba des acides α, α_1 -diméthyl et -diéthylglutariques (C. 1897 II, 342).

1,3-Diméthyl-2,4-cyclobutanedione $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CO} \\ | \\ \text{CO}-\text{CHCH}_3 \end{matrix}$, F. 135°, saponification des

éthers des acides correspondants sous l'influence de l'eau de baryte à l'ébullition et départ consécutif de CO_2 .

1,1,3,3-Tétraméthyl-2,4-cyclobutanedione $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CO} \\ | \\ \text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$, F. 116°; on l'ob-

tient par élimination d'acide chlorhydrique dans la molécule du chlorure d'isobutyryle ou par action de l'argent moléculaire sur le bromure de bromisobutyryle. Dans les deux cas, il se forme intermédiairement du diméthylcétène (v. l. I) qui se polymérise facilement en tétraméthyl-2,4-dicétotétraméthylène. Son odeur rappelle à la fois celle du menthol et du camphre dont elle possède d'autre part la volatilité. Dioxime, F. 281° (B. 39, 970).

Acide cyclobutanecarbonique $\text{C}_4\text{H}_6\text{CO}_2\text{H}$, E. 194°, odeur analogue à celle des acides gras; il se forme à partir de l'acide 1,1-dicarbonique; HI le réduit, par ouverture du noyau cyclique, en acide α -valérique (C. 1908 II, 1342). Éther éthylique, E. 160°; chlorure, E. 142°; anhydride, E. 160°; amide, F. 130°; nitrile, E. 150° (B. 21, 2692; C. 1899 II, 824).

Acide cyclobutane-1,1-dicarbonique; il fond vers 155° en se transformant en acide monocarbonique. Éther éthylique, E. 224°, se forme par la méthode 5, p. 6; nitrile éther, E. 214°, condensation du bromure de triméthylène avec l'éther cyanacétique sodé (C. 1889 II, 824; 1905 II, 761).

Acide cis-cyclobutane-1,2-dicarbonique, F. 137°; on l'obtient à partir de l'acide tétracarbonique. Anhydride, F. 77°, E. 271° (B. 26, 2243). Par action de l'acide chlorhydrique à 190°, il s'isomérisé en acide trans, F. 131° (B. 27, R. 734). Il fixe le brome en présence de phosphore en conduisant à l'acide 1,2-dibromo-

cyclobutanedicarbonique, dont l'éther soumis à l'action de l'alcool et de l'iode de potassium se transforme en éther de l'acide cyclobutanedicarbonique $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CCO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CCO}_2\text{H} \end{matrix}$, F. 178° (déc.); ce dernier acide s'anhydrise avec la plus grande facilité (*J. ch. Soc.*, 65, 937).

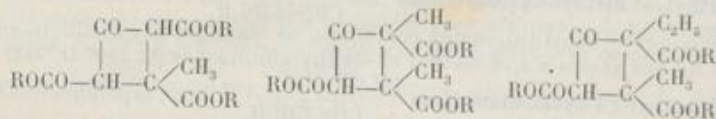
Acide cyclobutane-1,3-dicarbonique; la forme *cis*, F. 136°, anhydride, F. 51°, et la forme *trans*, F. 174°, ont été obtenues à partir des produits d'action de la formaldéhyde sur l'éther malonique et par action de l'éthylate de sodium sur l'éther α -chloropropionique (*C.* 1898 II, 29). Cet acide se forme également par action de HCl conc. à l'ébullition sur l'éther β -méthoxyméthylmalonique; l'éther tétracarbonique cyclique intermédiairement formé par élimination de 2 molécules d'alcool méthylique, se saponifie et perd simultanément 2 molécules de CO_2 (*C.* 1909 I, 152):



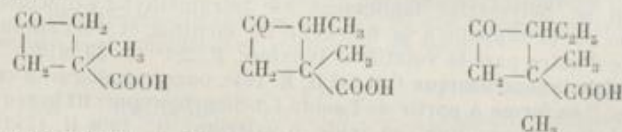
Acide cyclobutane-1,2-tétracarbonique; il fond à 145-150° en se transformant en acide *cis*-1,2-dicarbonique. L'éther correspondant se forme par la méthode 6, p. 6.

Éther diacétylcyclobutanedicarbonique; on l'obtient par le mode de formation 6, p. 6 (*B.* 19, 2048).

Éthers cyclobutanonetricarboniques. — Les éthers cyclobutanonetricarboniques des différents types suivants:



se forment par condensation de l'éther malonique sodé, ou des éthers méthyl- et éthyl-maloniques sodés avec l'éther citraconique en solution alcoolique; les éthers tétracarboniques à chaîne ouverte que l'on obtient intermédiairement se cyclisent par *condensation acétylacétique* (p. 3). Les éthers cyclobutanonetricarboniques saponifiés par l'acide chlorhydrique perdent 2 molécules de CO_2 en donnant naissance aux **acides 1-cyclobutanone-3-carboniques** (*B.* 33, 3754):



Éther 1,3-diméthylcyclobutane-2,4-dionecarbonique $\begin{matrix} \text{CO}-\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}-\text{CO} \end{matrix}$, F. 133-135°; on l'obtient par action de l'acide sulfurique concentré sur l'éther diméthylacétonedicarbonique sym. Les alcalis ouvrent inversement la chaîne cyclique avec la plus grande facilité (*B.* 40, 1604).

Éther diéthylcyclobutanedione-dicarbonique $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CO}-\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}-\text{C}-\text{CO} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

E_0 vers 113-116°. On attribue cette constitution à l'éther éthylcéténecarbo-
nique dimère. Par distillation sous pression ordinaire, il se dépolymérise
en régénérant le monomère. L'aniline ouvre la chaîne cyclique et donne
naissance à l'anilide éther éthylmalonique (B. 42, 4908).

Acide cyclobutane-1,3-diglyoxylique $\text{CO}_2\text{HCOCH}\cdot\text{CH}_2$
 $\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, F. 240°; il se

forme par condensation de l'acide pyruvique et de la paraformaldéhyde sous
l'influence de l'acide sulfurique conc.; les alcalis à chaud le décomposent en
éthylène et acide oxalique, l'acide sulfurique le transforme en une dilactone
(B. 29, 2273).

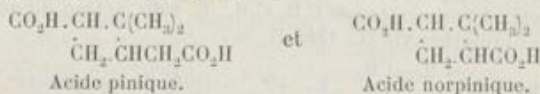
Les acides éthyléniques et acétyléniques (oléfine- et acétylénecarbo-
niques) donnent parfois naissance, par polymérisation, à des composés renfermant
une chaîne cyclobutanique.

Acide diphenylcyclobutanedicarbonique, acide α -truxillique $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}-\text{CHCOOH}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}-\text{CHCOOH}$

F. 275°; il se forme par polymérisation à la lumière de l'acide cinnamique (v. ce
nom) (B. 35, 2908, 4128) et se rencontre à côté de la *cocaine* (v. ce nom) parmi
les alcaloïdes de la noix de coca; il se dédouble par distillation en 2 molé-
cules d'acide cinnamique.

Acide diphenylcyclobutadienedicarbonique $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CCOOH}$ F. 259°; on l'ob-
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CCOOH}$
tient par polymérisation de l'acide phénylpropiolique sous l'influence de la
chaleur ou par action de POCl_3 ; il donne facilement naissance à un anhydride
et à une imide (B. 35, 1407)

L'acide pinique et l'acide norpinique :



sont des produits de dédoublement du *pinène* (v. terpènes), dans la molécule
duquel on est conduit, par suite, à admettre l'existence d'une chaîne cyclo-
butanique, la chaîne du *picéane*.

C. Combinaisons pentacarbo-cycliques.

Le nombre des combinaisons pentacarbo-cycliques est beaucoup plus
considérable que le nombre des dérivés tri- et tétra-carbo-cycliques;
elles se rattachent soit au cyclopentane ou pentaméthylène, soit au
cyclopentène; le cyclopentadiène se rencontre dans les produits de tête
de la distillation du benzène brut, extrait des goudrons de houille. Les
cyclopentanes ont été isolés également à côté des cyclohexanes dans les
naphthènes des pétroles russes; d'autre part, les cyclohexanes, par action
de la chaleur ou de H_2 sous pression, se *condensent* en cyclopentanes
isomères (A. 324, 1). Le pentaméthylène et ses dérivés peuvent être prépa-
rés non seulement par les méthodes de cyclisation 4, 5 et 6, mais
encore à partir des orthodicétones cycliques hexaméthyléniques, par
migration atomique intramoléculaire, v. plus loin chlorocyclopentane-
dione. Nous aurons l'occasion de revenir de nouveau sur cette question à
propos du dédoublement des combinaisons aromatiques (p. 53). De la
même façon, l'hexaoxybenzène conduit à des dérivés pentaméthylé-

niques particulièrement intéressants : l'acide croconique et l'acide leuconique qui seront étudiés ultérieurement en même temps que l'hexaoxybenzène. Le camphre qui se transforme facilement en composés aromatiques et renferme une chaîne pentagonale, la chaîne *camphocéanique*, fournit dans diverses réactions des dérivés cyclopentaniques, par exemple la camphophorone, l'acide camphorique, l'acide campholéinique, l'acide campholytique, etc. Le camphre et ses produits de transformation cycliques seront étudiés au chapitre des terpènes, après les dérivés benzéniques et en même temps que les combinaisons hydroaromatiques.

1. Hydrocarbures. — Cyclopentane, pentaméthylène $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 50°, réduction de l'iodure de pentaméthylène. **Méthylcyclopentane**, E. 70°; il est contenu dans l'hexanaphène du pétrole du Caucase (C. 1898 II, 412, 576); on le prépare synthétiquement à partir du 1,5-dibromohexane, de la méthylcyclopentanone, ainsi qu'à partir du méthylcyclopentanol tert. (p. 18) (C. 1899 I, 1211; B. 35, 2686). **1,2-Méthyléthylcyclopentane**, E. 124°. **1,3-Diméthylcyclopentane**, E. 93°, s'obtient à partir de la cétone correspondante, et est optiquement inactif; par contre, l'iodure du 1,3-diméthylcyclopentanol-tert. (p. 18) conduit par réduction à un 1,3-diméthylcyclopentane optiquement actif, E. 91°, $[\alpha]_D 1,78^\circ$ et le 1,3-éthylméthylcyclopentanol à un 1,3-méthyléthylcyclopentane E. 121°, $[\alpha]_D 4,34^\circ$ (B. 35, 2678). **1,2-Diphénylcyclopentane**, F. 47°, et **1,2,3,4-tétraphénylcyclopentane** à partir des anhydride- et anhydrodibenzylcétone-benzile (v. C. 1901 II, 407, 1310). **Triphénylméthyl- et triphényldiméthyl-cyclopentane**, à partir des pinacones cycliques correspondantes (v. C. 1903 I, 568). **Dicyclopentyle, dipentaméthényle** $\text{C}_5\text{H}_8 \cdot \text{C}_5\text{H}_8$, E. 190°, action du sodium sur le bromure de pentaméthényle (C. 1899 II, 367).

Cyclopentène $\text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 45°, action de la potasse sur le bromure ou l'iodure de pentaméthylène ou action de P_2O_5 sur le cyclopentanol (C. 1899 II, 367); il fournit par action de l'ozone un ozonide $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$, qui se décompose, par action de l'eau, en dialdéhyde glutarique (B. 41, 1701). **Perchlorocyclopentène** C_5Cl_8 , F. 41°, E. 283°, action de PCl_5 sur l'hexachlorocyclopenténone (p. 19) (B. 23, 2214). **Méthylcyclopentène** $\text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{CH} - \text{CHCH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 70°, $[\alpha]_D 59,07^\circ$;

il se forme par action du chlorure de zinc ou de l'acide oxalique sur le 3-méthylcyclopentanol, ou par action de KOH sur l'iodure et il se dédouble par oxydation en acide α -méthylglutarique, ce qui, concurremment avec l'activité optique, démontre l'exactitude de la formule admise (B. 26, 775; 35, 2491).

Méthylèncyclopentane $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagup \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 78-81°, isomère du précédent;

liquide possédant une odeur alliacée pénétrante. On l'obtient par élimination de CO_2 dans la molécule de l'acide cyclopentène-acétique (v. ce nom); nitroschlorure, F. 81°. KMnO_4 , l'oxyde en glycol, F. 40° et cyclopentanone (A. 347, 325). De la même façon, le 1-méthyl-3-méthylèncyclopentane

$\begin{matrix} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagup \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$, s'obtient à partir de l'acide méthylcyclopentène-acétique.

L'oxydation le dédouble en 1,3-méthylcyclopentanone (B. 34, 3950; C. 1902 I, 1222). Il est, comme le méthylcyclopentène, optiquement actif; il est à remarquer que, contrairement aux hydrocarbures saturés correspondants, les carbures non saturés de la série pentaméthylénique jouissent d'une forte

activité optique. **Ethylidèncyclopentane** $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{C}:\text{CHCH}_3$, E. 444°; **isopropylidèncyclopentane** $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{C}:\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, E. 436°; il se forme par dédoublement de l'acide cyclopentène-isobutyrique et migration simultanée de la double liaison. L'acide sulfurique alcoolique l'isomérisé en Δ^1 -isopropylcyclopentène (A. 353, 307).

Cyclopentadiène, pentol (comp. B. 22, 916) $\begin{matrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{matrix} \text{CH}_2$, E. 41°, contenu dans les portions de tête de distillation du benzène brut extrait des goudrons de houille; c'est un liquide incolore sur lequel les acides et les alcalis réagissent énergiquement; il réduit le nitrate d'argent ammoniacal et se polymérise rapidement à température ordinaire en donnant une combinaison dimoléculaire, le **dicyclopentadiène** (C_5H_6)₂, E. 35 88°, bouillant à 170° à pression ordinaire en régénérant partiellement le cyclopentadiène; ce carbure est beaucoup plus stable que son monomère et, par ses propriétés, se rapproche des terpènes (B. 39, 1492; C. 1906 II, 1403). Les deux cyclopentadiènes, monomère et dimère, se transforment, lorsqu'on les chauffe sous pression, en un polymère à poids moléculaire élevé susceptible, d'ailleurs, de se dédoubler inversement en cyclopentadiène monomoléculaire (B. 35, 4151).

Les atomes d'H du groupe CH_2 du cyclopentadiène possèdent une activité analogue à celle des atomes d'H du groupe $\text{CO.CH}_2\text{CO}$. (v. t. I); le potassium réagit en milieu benzénique en fournissant un sel de potassium très actif qui fixe CO_2 en se transformant en sel correspondant d'un acide biscyclopentadiènegcarbonique ($\text{C}_5\text{H}_5\text{COOH}$)₂, F. 210° (déc.); éther diméthylque, F. 85°. Le cyclopentadiène se condense avec l'éther oxalique en présence d'éthylate de sodium en conduisant à l'éther cyclopentadiène-oxalique $\text{C}_5\text{H}_5\text{COCOOC}_5\text{H}_5$; il fournit avec N_2O_3 un dérivé isonitrosé. Il se combine, d'autre part, aux aldéhydes et aux cétones sous l'influence de l'éthylate de sodium en donnant naissance à des hydrocarbures colorés désignés sous le nom de **fulvènes** et dérivant du terme hypothétique le plus simple $\begin{matrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{matrix} \text{C}=\text{CH}_2$; **diméthylfulvène** C_7H_8 ; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E. 11 46°; **méthyléthylfulvène** C_8H_{10} ; $\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$, E. 185°, huiles de couleur orangée; **diphénylfulvène** $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$; $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, prismes rouge foncé, F. 82°; autres fulvènes, v. A. 348, 1. Les fulvènes, de même que le cyclopentadiène, absorbent l'oxygène de l'air avec formation de peroxydes, par exemple $[\text{C}_5\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$ (B. 33, 666; 34, 68, 2933).

Le cyclopentadiène se combine en proportions moléculaires aux quinones en donnant des composés stables: cyclopentadiènequinone $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$, feuillets jaune vert, F. 78° (A. 348, 31). Les hydracides et les halogènes (1 et 2 molécules) se fixent sur le cyclopentadiène en fournissant des produits d'addition, par exemple: monochlorocyclopentène $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}$, E. 30 50°, trichlorocyclopentane $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3$, E. 196°, tétrachlorocyclopentane $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_4$, E. 12 94°; le monochlorocyclopentène se combine à l'aniline et à la pipéridine en donnant respectivement naissance à l'anilino-cyclopentène $\text{C}_6\text{H}_7\text{NHC}_5\text{H}_5$, E. 25 453° et au pipéridino-cyclopentène $\text{C}_5\text{H}_7\text{NC}_5\text{H}_{10}$, E. 23 94-96° (B. 33, 3348). Par fixation de 2 Br sur les doubles liaisons *conjuguées* du cyclopentadiène (Thiele), on obtient deux dibromures-1,4 stéréoisomères $\begin{matrix} \text{CH}-\text{CHBr} \\ \text{CH}-\text{CHBr} \end{matrix} \text{CH}_2$, l'un solide et l'autre liquide, qui fournissent par oxydation deux acides $\alpha\alpha$ -dibromoglutariques (A. 314, 296). **Méthyléthylcyclopentadiène**, v. p. 22.

1,2,4-Triphényl- et 1,2,3,4-tétraphénylcyclopentadiène, F. 449° et 177°; tri-

phénylméthyl- et triphényldiméthylcyclopentadiène, F. 163° et 128°; ils se forment par élimination de 2 H₂O dans la molécule des pinacones cycliques correspondantes (C. 1898 II, 924; 1903 I, 568; B. 36, 933).

2. Alcools. — Cyclopentanol C₅H₉OH, E. 139°. Chlorure, E. 115°; bromure, E. 137°; iodure, E. 164°; amine, E. 107° (A. 275, 322). 3-Méthylcyclopentanol HOCH<math display="block">\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}, E.₁₂ 49°; amine, E.₁₂ 42° (B. 25, 3519; 26, 775). Ces deux

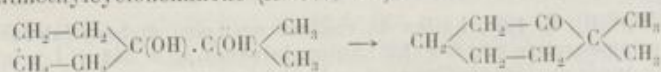
alcools s'obtiennent par réduction des cétones correspondantes. 2-Méthylcyclopentanol, E. 148°, à partir de la méthylcyclopenténone (p. 19). 1- ou tert-Méthylcyclopentanol, F. 30°, E. 136°; il se forme soit à partir de l'amine correspondante, E. 144°, obtenue elle-même par réduction du produit de nitration du méthylpentaméthylène, soit par action de CH₃MgI sur la cyclopentanone, soit enfin par synthèse directe en faisant réagir Mg sur l'iodure de 2-acéto-butyle (p. 5 et B. 35, 2684; C. 1899 I, 1212).

1,3-Diméthyl-cyclopentanol tert., E.₉₁ 89°, action de CH₃MgI sur la 1-méthyl-3-cyclopentanone (B. 34, 3950).

Cyclopentane-1,2-diol C₅H₈(OH)₂, F. 49°, E.₁₂ 127°, à partir du dibromure du cyclopentène (C. 1899 II, 367). La réduction des 1,5-dicétones conduit par formation de pinacones cycliques (v. p. 5) à toute une série de glycols homologues de la série cyclopentanique (v. C. 1901 II, 406; 1903 I, 588).

Cyclopentylcarbinol C₅H₉CH₂OH, E. 162°, action du chlorure de cyclopentylmagnésium sur le trioxyméthylène ou de l'acide nitreux sur la cyclopentylméthylamine C₅H₉CH₂NH₂, E. 139-145°. Dans cette dernière réaction, il se forme simultanément du cyclohexanol (v. ce nom) par extension de la chaîne cyclique (A. 353, 325; B. 44, 2629).

1-Isopropylcyclopentane-1,6-diol $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{C(OH)-C(OH)} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$, F. 62°, E.₁₁ 108°; il se forme par action de CH₃MgI sur l'éther α-oxycyclopentanecarbonique (p. 22). Sous l'influence de SO₃H₂ ou de l'acide oxalique, à chaud, cette pinacone subit avec une extrême facilité la transposition pinacolique (t. I); on obtient, par migration d'un groupe CH₂ et extension de la chaîne cyclique, la 2,2-diméthylecyclohexanone (A. 376, 152):



3. Cétones. — Les cétones cycliques, obtenues par les méthodes 7 et 7a, p. 7, à partir des sels de calcium et des anhydrides des acides adipique et alcoyladipiques, constituent le point de départ de la préparation des alcools correspondants et, par suite, des hydrocarbures pentacarbocycliques saturés et non saturés. Les oximes de ces cétones donnent naissance, par la transposition de Beckmann, à des δ-lactames (v. t. I).

Cyclopentanone, cétone pentaméthylène, cétone adipique CO<math display="block">\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}, E. 130°; elle est contenue dans le goudron de bois (B. 31, 1885) et se forme par doublement cétonique de l'éther 2-cyclopentanone-carbonique (p. 23). Elle possède une odeur de menthe et s'oxyde en acide n-glutarique. Oxime, F. 120° (A. 275, 312). Chauffée avec de l'anhydride acétique à 180°, elle fournit, par énolisation partielle, l'acétate de cyclopenténol, E. 156-158°. La cyclopentanone se combine très facilement à la benzaldéhyde en conduisant à des combinaisons mono- et dibenzylidéniques C₆H₅CH:(C₅H₈O) et C₆H₅CH:(C₅H₇O):CHC₆H₅ (B. 29, 1601, 1836; 36, 4499; C. 1908 I, 637). L'acide nitreux

réagit en donnant la diisonitrosocyclopentanone $\text{HON}:(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}):\text{NOH}$, F. 215° (C. 1909 II, 1549). L'éthylate de sodium détermine la condensation de 2 et 3 molécules de cyclopentanone avec formation de cyclopentanepentanone $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}):(\text{C}_5\text{H}_8)_2$, E. 112 118°, et de cyclodipentanepentanone $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}):(\text{C}_5\text{H}_8)_3$, E. 142°, F. 77°, E. 112 190°. (B. 29, 2962). 3-Méthylcyclopentanone $\text{CO} \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 142°,

optiquement active : $[\alpha]_D^{20}$ 135,9° (B. 35, 2489), odeur analogue à celle de la camphorone (v. ce nom), cétone qui sera étudiée en même temps que le camphre, bien qu'appartenant par sa constitution au groupe de la cyclopenténone. L'oxime de la méthylcyclopentanone donne naissance sous l'influence de P_2O_5 au nitrile de l'acide hexylénique $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CN}$; il se forme simultanément dans cette réaction de la β -méthylpyridine (C. 1899 II, 947); comp. les propriétés des autres cétones cycliques. 2-Méthylcyclopentanone, E. vers 142-144°, à partir de l'acide α -méthyladipique (B. 29, II, 1415). 2,5-Diméthylcyclopentanone, E. 146°, à partir de l'acide $\alpha\alpha$ -diméthyladipique (B. 29, 403). 2,3,3-Triméthylcyclopentanone, obtenue à partir de l'acide α,β,β -triméthyladipique, elle possède des relations étroites avec l'acide camphorique (B. 33, 54). On obtient un nombre considérable de cyclopentanones homologues par la méthode de formation 7a, p. 7, à partir des anhydrides des acides alcoyladipiques (C. 1908 II, 776).

1,3-Diméthyl-4,5-diphénylcyclopentanone $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3) \end{matrix} \text{CO}$, F. 122°; elle se forme par réduction à l'aide de P et HI du diméthylanhydro-acétonebenzile (v. ci-dessous). On obtient comme produit intermédiaire la 1,3-diméthyl-4,5-diphényl- Δ^5 -cyclopenténone, F. 122° (C. 1905 I, 172).

Méthylcyclopenténone $\text{CH}_2\text{C} \begin{matrix} \text{CO}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 157°, contenue dans le goudron de bois. Oxime, F. 128° (B. 27, 1538).

Phénylcyclopenténone $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}-\text{CO} \end{matrix}$, F. 84°, action d'une solution étendue de soude sur la phénacylacétone (v. ce nom). Oxime, F. 147° (B. 41, 194).

Diphénylcyclopenténolone, anhydro-acétonebenzile $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2 \end{matrix} \text{CO}$, F. 149°, condensation de l'acétone avec le benzile (v. ce nom). Le benzile se combine également à d'autres cétones telles que la méthyléthylcétone, la dibenzylcétone, en donnant une série de cétones alcools appartenant au groupe du cyclopentène; de la même façon, le benzile se combine à l'acide lévulique (l. I) en fournissant un acide diphénylcyclopenténolone-acétique, l'acide anhydrobenzile-lévulique (C. 1899 II, 1034; 1904 II, 1310; 1903 I, 569). On obtient

d'autre part une diphénylcyclopenténolone isomère $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{C}(\text{OH}) \end{matrix} \text{CO}$ F. 176°, par action de SO_2H_2 conc. sur la dibenzylidène-acétone. Le permanganate de potassium l'oxyde en benzile et acide désylacétique (v. ce nom); l'acide iodhydrique réduit les deux combinaisons isomères en 1,2-diphénylcyclopentane (B. 37, 1133).

Hexachlorocyclopenténones $\begin{matrix} \text{CCl}_2\text{CCl}_2 \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{matrix} \text{CO}$, F. 28°, E. 80 156° et $\begin{matrix} \text{CCl}\text{CCl}_2 \\ \text{CCl}\text{CCl}_2 \end{matrix} \text{CO}$, F. 92°, E. 71 148°; elles se forment par oxydation chromique des α -oxyacides correspondants, obtenus eux-mêmes à partir des dérivés benzéniques tels que l'o-aminophénol et la pyrocatechine (p. 52) (B. 24, 926; 25, 2697); action de NH_3 sur ces cétones : v. C. 1898 I, 607.

1,2-Cyclopentanedione $\begin{array}{l} \text{CO}-\text{CH}_2 \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$, F. 56°; on l'obtient par dédoublement cétonique de l'éther 1,2-cyclopentanedione-3,5-dicarbonique (p. 24). Cette dicétone jouit de propriétés acides caractéristiques et répond vraisemblablement à la formule tautomère d'une cyclopenténolone $\begin{array}{l} \text{CO}-\text{CH}_2 \\ \text{C}(\text{OH})=\text{CH} \end{array} \text{CH}_2$;

elle forme des sels et se combine par son oxhydryle énolique au chlorure d'acétyle, au chlorure de benzoyle et à l'isocyanate de phényle (B. 35, 3201).

Le chlore réagit facilement sur la cyclopentanedione avec formation de **3-chloro-1,2-cyclopentanedione**, F. 139°. Les cyclopentanediones chlorées (p. 19) se préparent de la même manière que les cyclopenténones chlorées (p. 19) à partir de dérivés benzéniques tels que le phénol et l'acide chloranilique. Le chloranilate de potassium, traité par le chlore et l'eau, fournit la **trichloro-cyclopentanetrione** $\begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CHCl} \end{array} \text{CO}$, F. 125° (B. 25, 848). La résorcine conduit à la

tétrachlorocyclopentènedione $\begin{array}{l} \text{CCl}-\text{CO} \\ \text{CCl}-\text{CO} \end{array} \text{CCl}_2$, F. 75°, E.₂₇ 148° (v. p. 53) (B. 24, 916; 25, 2225). Les dérivés benzéniques utilisés dans ces réactions comme

matières premières donnent le plus souvent naissance comme premiers produits de dédoublement à des acides cétoniques chlorés; dans le dernier cas par exemple, la résorcine conduit à l'acide perchloracétylerotonique $\text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} \cdot \text{CCl} \cdot \text{COOH}$ qui, sous l'influence de SO_3H_2 concentré à chaud, se cyclise en cyclopentanone (B. 26, 513). De la même façon, l'acide β, δ -dibromolévulique $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$, obtenu par bromuration de l'acide lévulique, se cyclise, sous l'influence de l'acide sulfurique fumant, en deux

dibromocyclopentènediones $\begin{array}{l} \text{CBr}-\text{CO} \\ \text{CH}-\text{CO} \end{array} \text{CHBr}$, F. 99° et $\begin{array}{l} \text{CH}-\text{CO} \\ \text{CH}-\text{CO} \end{array} \text{CBr}_2$, F. 137° (A. 294, 183).

Méthylcyclopentanetrione, $\begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO} \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array}$, F. 118°, condensation de l'éther oxalique avec la méthyléthylcétone (mode de formation 4b, p. 5) (B. 39, 1336). De la même façon, la dibenzylcétone conduit au diphenyltricétopentaméthylène suivant :

Diphénylcyclopentanetrione, *oxalyldibenzylcétone* $\begin{array}{l} \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CO} \\ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CO} \end{array}$, F. 139°.

Sous l'influence de la chaleur, elle s'isomérise en isoxalyldibenzylcétone, lactone d'un acide acyclique (B. 27, 1353; A. 284, 245).

Cyclopentanepentone; c'est l'acide *leuconique* (v. ce nom), que l'on obtient par oxydation de l'acide croconique (v. ce nom). Ces deux composés seront étudiés en même temps que l'acide rhodizonique au groupe des oxybenzoquinones.

4. **Aldéhydes et cétones extracycliques**¹. — **Formylcyclopentane** $\text{C}_5\text{H}_9\text{CHO}$, huile douée d'une odeur pénétrante analogue à celle de l'aldéhyde valérique, on l'obtient par action de l'acide sulfurique étendu sur le méthylèncyclopentanediol (v. ce nom). Semicarbazone, F. 123°.

Formyl- Δ^1 -cyclopentène $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{C} \cdot \text{CHO}$, composé liquide, extrêmement instable, possédant une odeur analogue à celle de la benzaldéhyde; on l'obtient facilement par cyclisation de la dialdéhyde adipique (t. I), ou par élimi-

¹ Groupement fonctionnel en dehors du noyau (v. note p. 6).

nation de HCl dans la molécule du nitroschlorure du méthylène-cyclopentane et dédoublement de l'oxime intermédiairement formée, sous l'influence des acides étendus (A. 347, 327).

1-Méthyl-2-acétylcyclopentane $C_5H_8(CH_3)(COCH_3)$, E. 170°, à partir de l'acide méthylacétylcyclopentanecarbonique (p. 24).

Acétyl- Δ^1 -cyclopentène $\begin{array}{l} CH_2-CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2-CH_2 \end{array} \rangle C.COCH_3$, E. 173-174°; il possède une odeur prononcée de benzaldéhyde; son oxime, F. 91°, se forme par élimination de HCl dans la mol. du nitroschlorure d'éthylidène-cyclopentane.

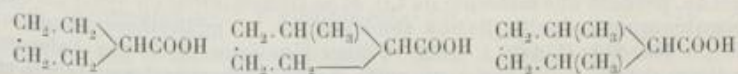
1-Méthyl-2-acétyl- Δ^1 -cyclopentène $\begin{array}{l} CH_2-C(CH_3) \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2-CH_2 \end{array} \rangle C.COCH_3$, E. 191°; oxime, F. 85°; on l'obtient par action de l'éthylate de Na sur l' α -dicétononane. $KMnO_4$ l'oxyde en acide γ -acétylbutyrique.

Pentaméthylacétylcyclopentène $\begin{array}{l} (CH_3)_2C-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ (CH_3)_2C-C(COCH_3) \end{array} \rangle C.CH_3$, E. 210°-230°, réduction de l'oxyde de mésityle (t. I, C. 1897 II, 579). Cette réaction repose vraisemblablement sur la formation intermédiaire d'une 1,6-dicétone. Cyclisations analogues de 1,6-dicétones en dérivés cyclopenténiques, v. C. 1899 I, 21; 1909 I, 1752.

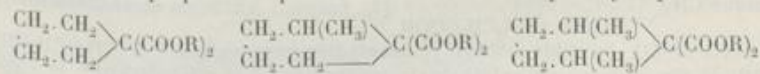
1-Acétylcyclopentanone $\begin{array}{l} CH_2-CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2-CH_2 \end{array} \rangle CHCOCH_3$, E. 75°, à partir de l'acide α -cétocœnanthylique (mode de formation 4e, p. 6). L'éthylate de sodium en solution alcoolique à chaud ouvre facilement la chaîne (C. 1909 II, 119).

La cyclopentanone se fixe sur la benzylidène-acétophénone sous l'influence de la soude alcoolique en donnant naissance à la dicétone : $\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2-CO \end{array} \rangle CH$.
CH $\begin{array}{l} C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2COC_6H_5 \end{array}$ (B. 35, 1443).

5. Acides. — **Acide cyclopentanecarbonique**, E. 214°, odeur désagréable de sueur; **acide 2-méthylcyclopentanecarbonique**, E. 219°; **acide 2,5-diméthylcyclopentanecarbonique**, 3 formes stéréo-isomères, F. 73°-77°, F. 26-30° et F. 49-50° :



Ces acides se préparent à partir des éthers maloniques cycliques :



qui s'obtiennent eux-mêmes par la méthode 5 (p. 6) à partir des dibromures d'alcoylènes correspondants (B. 26, 2246; 27, 1228; 34, 2565). L'acide cyclopentanecarbonique prend également naissance par action du magnésium et de CO_2 sur le chlorocyclopentane, ou bien à partir de l' α -oxyacide correspondant; l'acide 2-méthylcyclopentanecarbonique se forme de la même façon à partir de l'acide α -acétylé correspondant (p. 6).

Acide 3-méthylcyclopentanecarbonique, E. 116°, $[\alpha]_D -5.89^\circ$; il se forme par action du magnésium et de CO_2 sur l'iodeure de 3-méthylcyclopentyle (B. 35, 2690). L'acide cyclopentylacétique isomère $C_5H_9.CH_2COOH$, prend naissance par dédoublement du produit de condensation de l'éther malonique sodé avec l'iodecyclopentane (B. 29, 1907) (v. p. 22).

Acide cyclopentane-1,2-dicarbonique, connu sous deux modifications dont l'une, la forme *cis*, fournit un anhydride; il se forme par action de la chaleur sur l'acide cyclopentane-1,2-tétracarbonique obtenu lui-même soit par la méthode 6, p. 6, soit par condensation du bromure de triméthylène avec l'éther malonique sodé (B. 18, 3246; C. 1901 II, 1264). L'acide 1,3-cyclopentanetétracarbonique obtenu d'une manière analogue se transforme, par action de la chaleur, en **acide *cis*-cyclopentane-1,3-dicarbonique**, F. 121° (anhydride, F. 161°) qui, chauffé avec de l'acide chlorhydrique, s'isomérisé partiellement en acide *trans*, F. 88° (C. 1898 II, 770).

Acide cyclopentane-1,2,4-tricarbonique $C_5H_7(COOH)_3$; on l'obtient par dédoublement de l'éther 1,2,4-cyclopentanehexacarbonique, qui se forme lui-même par action du brome sur le sel disodé de l'éther pentane-1,3,5-hexacarbonique (méthode 6, p. 6) (C. 1900 I, 802).

Acide cyclopenténecarbonique C_5H_7COOH , F. 120°, action de Ag_2O sur l'aldéhyde correspondante (p. 20) (C. 1898 II, 761).

Acide cyclopentène-1,2-dicarbonique $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2-CCOOH \\ \diagdown CH_2-CCOOH \end{matrix}$, F. 178°; on le prépare par action de l'alcoolate de sodium sur l'acide $\alpha\alpha$ -dibromopimélique (v. aussi p. 6) ou par action de l'alcool et de l'iodure de potassium sur l'acide 1,2-dibromocyclopentane-1,2-dicarbonique, obtenu lui-même par bromuration de l'acide cyclopentanédicarbonique. L'acide fixe facilement 2 Br; fondu avec de la potasse, il se transforme en acide adipique (B. 28, 655).

Acide biscyclopentadiénecarbonique, voir plus haut: cyclopentadiène.

Acide cyclopentylacétique $C_5H_9CH_2COOH$, E. 226-230°; on l'obtient également (v. p. 24) par action de HBr sur l'éther oxycyclopentylacétique et réduction de la combinaison intermédiairement formée. Amide, F. 145° (A. 353, 304).

On obtient toute une série d'acides non saturés α, β par élimination d'une molécule d'eau dans la molécule des acides alcools correspondants (v. ci-dessous). **Acide cyclopentylidène-acétique** (C_5H_8): $CHCOOH$, F. 52°, E. 128-130°; **acide méthylcyclopentylidène-acétique** ($CH_3C_5H_7$): $CHCOOH$, E. 111, 128°; **acide cyclopentylidène-propionique** (C_5H_8): $C \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$, F. 108°.

Ces acides, soumis à la distillation sèche, perdent une molécule de CO_2 et se transforment en hydrocarbures cyclopenténiques à double liaison semicyclique, v. méthylène-cyclopentane (p. 16) (A. 365, 273; C. 1902 I, 1222). L'éther lévulique, traité par l'alcoolate de sodium, donne naissance à un **acide méthyl-carboxycyclopentadiène-propionique** $CH_2 \begin{matrix} \diagup C(CH_3)=CH \\ \diagdown C(COOH):CCH_2CH_2COOH \end{matrix}$ (?), fondant à 218° en se transformant,

par perte de CO_2 , en **acide méthylcyclopentadiène-propionique** $C_5H_7(CH_3)(CH_2CH_2COOH)$, F. 65°, puis en **méthyléthylcyclopentadiène** $C_5H_7(CH_3)(CH_2CH_3)$, E. 135°; ces composés jouissent de propriétés analogues à celles du cyclopentadiène (p. 17) (B. 36, 944).

L'acide camphorique, acide 1-méthyl-2-diméthylcyclopentane-1,3-dicarbonique, sera étudié en même temps que le camphre (v. ce nom).

6. Acides alcools, oxyacides.

Acide α -oxycyclopentanecarbonique $\begin{matrix} CH_3-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown OH \end{matrix}$, F. 103°, action de HCN, puis HCl sur la cyclopentanone (A. 275, 333); il fournit par réduction l'acide pentaméthylénecarbonique. **Acide 1-méthyl- α -aminocyclopentanecarbonique** $CH_3C_5H_8(NH_2)COOH$, F. 299° (B. 39, 1728). **Acide hexachloro- α -oxycyclo-**

pentèncarbonique $\begin{array}{c} \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{array}$; il se forme par action du carbonate ou

de l'acétate de soude sur la 1,2-cyclohexènedione hexachlorée. Sous l'action de la chaleur, il se transforme en un acide isomère (B. 23, 824). Ces deux acides, sous l'influence de l'eau à l'ébullition, donnent naissance à la *perchlorindone* (v. ce nom) (A. 272, 243). **Acide trichloro-cyclodioxypentèncarbonique**

$\begin{array}{c} \text{C(OH)-CCl}_2 \\ \text{CCl-CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{array}$, se forme par action du chlore sur une solution alcaline de phénol (B. 22, 2827).

Ether 1-oxycyclopentyl-1-acétique $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{.CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{.CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$, E.₁₁ 105-107°;

condensation de la cyclopentanone avec l'éther bromacétique en présence de zinc. On obtient de la même façon l'éther 3-méthyl-1-oxycyclopentyl-1-acétique $\text{CH}_3\text{.C}_5\text{H}_9\text{(OH)(CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)$, E.₁₁ 90-92°; éther 1-oxycyclopentyl-1-propionique $\text{C}_5\text{H}_9\text{(OH)CH(CH}_2\text{)COOC}_2\text{H}_5$; éther 1-oxycyclopentyl-1-isobutyrique $\text{C}_5\text{H}_9\text{(OH)(CH(CH}_3\text{))COOC}_2\text{H}_5$, E.₁₁ 108-113°.

7. Acides cétones, cétoacides.

Ether cyclopentanone-2-carbonique $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{.CH(CO}_2\text{R)} \\ \text{CH}_2\text{.CH}_2 \end{array} \text{CO}$; cet éther obtenu par cyclisation de l'éther adipique (méthode 4a, p. 5) peut être envisagé comme un dérivé carbocyclique de l'éther acétylacétique dont il possède, en effet, les réactions caractéristiques (t. I); en présence d'alcoolate de sodium, il se combine à l'iodure de méthyle, en donnant naissance à l'éther-1-méthylcyclopentanone-2-carbonique, E.₂₂ 108°; par dédoublement cétonique, il conduit à la cyclopentanone; par dédoublement acide, il régénère l'acide adipique; enfin, sous l'influence de l'éthylate de sodium et du nitrite d'amylo, il fournit l'éther α -oximido-adipique. **Ether 4-méthylcyclopentanone-2-carbonique**, à partir de l'éther β -méthyladipique (A. 317, 27; C. 1908 I, 1169).

Acide cyclopentanone-3,4-dicarbonique $\text{CO} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{.CHCO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\text{.CHCO}_2\text{H} \end{array}$, E. 189°; on l'obtient par condensation de l'éther aconitique avec l'éther malonique et dédoublement du composé intermédiaire formé (B. 26, 373).

Ether cyclopentanone-2,3-dicarbonique $\begin{array}{c} \text{CO-CHCOOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{-CHCOOC}_2\text{H}_5 \end{array}$, E.₁₈ 166°; on l'obtient par le mode de formation 4a (p. 5) à partir de l'éther butane-1,2,4-tricarbonique. Il se saponifie avec élimination de CO_2 en **acide cyclopentanone-3-carbonique** $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CO-CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{-CH.COOH} \end{array}$, F. 65° (C. 1908 II, 1781). De la même façon, on obtient par cyclisation de l'éther 2-phényl-1,3,4-butanetricarbonique un **acide phénylcyclopentanonedicarbonique** (A. 315, 219).

L'éther diméthylbutanetricarbonique condensé avec l'iodure de méthyle en présence de sodium, conduit à un **éther triméthylcyclopentanone-dicarbonique** qui possède très probablement une structure analogue à celle de l'acide camphorique (C. 1900 II, 332).

1-Imino-2-cyanocyclopentane $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH(CN)-} \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \text{C=NH}$, F. 147°; il se forme par cyclisation intramoléculaire du dinitrile adipique sous l'influence de l'éthylate de sodium. On obtient, de la même façon, l'éther 2-imino-3-cyanocyclopentane-1-carbonique $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH(CN)-} \\ \text{CH}_2\text{-CH(CO}_2\text{R)-} \end{array} \text{C=NH}$, F. 119,5°, par condensation de l'éther cyanacétique sodé avec l'éther 1,1-cyanotriméthylèncarbonique (v.

p. 40) et formation intermédiaire d'éther $\alpha\alpha$ -dicyano-adipique. Les acides le transforment successivement en **éther 3-cyano-2-cyclopentanonecarbonique**, E. 18 172-174° et **cyanocyclopentanone** $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN}) \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{CO}$, E. 229°, et, enfin, en cyclopentanone (C. 1909 II, 14).

Un certain nombre d'éthers 1,2-cyclopentanedione-3,5-dicarboniques s'obtiennent par condensation de l'éther oxalique avec les éthers de la série glutarique et des acides homologues (méthode 4b, p. 5), p. ex. :

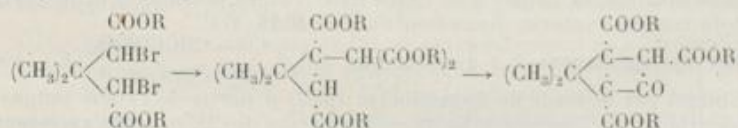
Ether 1,2-cyclopentanedione-3,5-dicarbonique $\begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{R}) \\ \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{R}) \end{array} \rangle \text{CH}_2$ (B. 35, 3206),

et éthers correspondants méthylés et phénylés en position 4. L'éther **4,4-diméthyl-1,2-cyclopentanedione-3,5-dicarbonique** $\begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \end{array} \rangle \text{C}(\text{CH}_3)_2$ pré-

sente un intérêt particulier du fait qu'il peut être transformé en *acide apocamphorique* ou acide diméthylcyclopentanedicarbonique par substitution des atomes d'H acides (A. 368, 126). L'éther oxalique se condense de la même façon avec l'éther tricarballylique en donnant naissance à l'éther **1,2-cyclopentanedione-3,4,5-tricarbonique** et avec l'éther acétonedicarbonique en conduisant à l'éther **1,2,4-cyclopentanetrione-3,5-dicarbonique** (C. 1897 II, 892; B. 29, R. 1117).

Ether 2-méthyl-4-acétylcyclopentanecarbonique $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{C} \begin{array}{l} \text{COCH}_3 \\ \text{COOR} \end{array}$ obtenu par la méthode 5 (p. 6), éther cétonique extracyclique (B. 21, 742).

Nous citerons encore quelques composés présentant un intérêt spécial parce que la chaîne pentatomique cyclique se ferme elle-même sur un noyau triatomique, par exemple les dicyclopentanes : l'éther $\alpha\alpha$ -dibromo- β -diméthylglutarique se condense avec l'éther malonique sodé en donnant naissance à l'éther diméthylcétobiscyclopentanetricarbonique, avec formation intermédiaire d'un éther diméthylcyclopropyldicarboxymalonique, l'éther **diméthylcétobiscyclopentanetricarbonique** :



cet éther tricarbonique lui-même se dédouble graduellement par élimination de 2 COOR en **acides diméthylcétobiscyclopentane-di- et monocarboniques**.

$(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{C}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \\ \text{CH}-\text{CO} \end{array}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{C}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}-\text{CO} \end{array}$. La chaîne triméthylénique de ce dernier acide s'ouvre sous l'influence des réducteurs avec formation d'**acide 2-diméthyl-4-cyclopentanonecarbonique** (B. 35, 2126; B. 42, 2770).

D. Combinaisons heptacarboycliques.

Les substances appartenant à ce groupe ont acquis récemment, par suite de leurs relations avec les alcaloïdes, les terpènes et l'acide isophénylacétique une importance considérable. La facilité avec laquelle elles se transforment dans un grand nombre de cas en dérivés benzéniques est

particulièrement remarquable. La plupart d'entre elles s'obtiennent synthétiquement à partir de la subérone (v. A. 275, 356).

Cycloheptane, subérane, heptaméthylène $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}_2$, E. 117°, F. — 12°,

d_4^{20} 0,8275, se forme par réduction du bromure ou de l'iodure de subéryle. Sous l'influence du brome et du bromure d'aluminium, le subérane se transforme en pentabromotoluène (v. ce nom); sous l'influence de l'acide iodhydrique à chaud, il donne naissance au méthylcyclohexane ou hexahydrotoluène (B. 27, R. 47).

Ethylcycloheptane $\text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, E. 163°, action du zinc-éthyle sur le bromure de subéryle; d'une manière analogue, le sodium réagit sur le bromure de subéryle en conduisant au dicycloheptyle $\text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{C}_7\text{H}_{12}$, E. 291° (A. 327, 70).

Cycloheptène, subéréne $\begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}_2$, E. 114°; on l'obtient par action de la potasse alcoolique sur l'iodure de subéryle ou par transformation de la subérylamine en hydrate de subéryltriméthylammonium et distillation de ce composé (A. 317, 218); il se combine au brome en donnant un dibromure.

Δ^1 -Méthylcycloheptène $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CCH}_3$, E. 138°; il se forme lorsqu'on chauffe le méthylcycloheptanol avec du bisulfate de potassium; KMnO_4 , l'oxyde en acide α -acétylcaproïque. Nitroschlorure, F. 106° (A. 345, 139). Le Δ^1 -méthylsubéréne est isomère du carbure suivant, le méthylénecycloheptane.

Méthylénecycloheptane $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \text{C}=\text{CH}_2$, E. 139°, distillation de l'acide subérylacétique; nitroschlorure, F. 81°; KMnO_4 , l'oxyde d'abord en glycol (C_6H_{12}): $\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, F. 50°, puis en acide oxysubérancarbonique et subérone (A. 345, 146).

Cycloheptadiène, hydrotropilidène $\begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}_2$, E. 121°; on le prépare par distillation des bases ammonium quaternaires qui prennent naissance par méthylation énergique des différents aminocycloheptènes (v. ci-dessous) obtenus eux-mêmes soit par voie synthétique, soit par dédoublement de la tropine. Il se combine au brome en donnant un dibromure-1,4 qui perd facilement 2 HBr sous l'influence de la quinoléine à chaud.

Cycloheptatriène, tropilidène $\begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \\ \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \end{matrix} \text{CH}_2$, E. 116° (A. 317, 204); le dibromure correspondant se transforme, lorsqu'on le chauffe à 100° avec HBr, en bromure de benzyle (B. 31, 1544).

Cycloheptanol, alcool subérylique $\text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{OH}$, E. 184°; il se forme, à côté de la pinacone subérylique, par réduction de la subérone à l'aide de l'alcool et du sodium; par réduction énergique à l'aide d'HI, le cycloheptanol se transforme lui-même en hexahydrotoluène (B. 30, 1216). Chlorure, E. 174°; bromure, E. 101°; iodure, D_{15} 1,572; **cycloheptylamine, subérylamine** $\text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{NH}_2$, E. 169°; elle se forme par réduction de la subérone-oxime ou par action de KBr sur l'amide cycloheptane-carbonique (B. 26, R. 813; A. 317, 219).

1-Méthylcycloheptanol (C_6H_{12}): $\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$, E. 183-185°, action de $\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{I}$ sur la subérone.

Cycloheptène-oxyéthane $\text{C}_7\text{H}_{11} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, E. 174°, action de la potasse alcoolique sur le dibromure de subéréne (v. plus haut).

Cycloheptylméthylamine (C_7H_{12}): CH_2NH_2 , E. 193-195°; elle se forme par action

du brome et des alcalis sur l'amide cycloheptylacétique. L'acide nitreux réagit en donnant naissance à l'azélaol (p. 28), à côté de subérylcarbinol (A. 353, 327).

Δ^2 -Aminocycloheptène $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{-CH:CH} \end{array} \text{CH.NH}_2$, E. 166°, action de KOBr sur

l'amide Δ^2 -cycloheptenecarbonique; il fournit par méthylation le Δ^2 -diméthylaminocycloheptène $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_2$, E. 188°, qui prend également naissance par action de la diméthylamine sur le dibromure de subérène (v. plus haut). Ce composé est isomère de position des deux méthyltropans qui se forment à partir des produits de dédoublement de la tropine et doivent être envisagés comme des Δ^3 -et Δ^4 -diméthylaminocycloheptènes (A. 317, 204).

Cycloheptanone, subérone $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \text{CO}$, E. 180°, odeur de menthe.

On l'obtient par distillation du subérate de calcium. Elle se transforme, par oxydation, en acide pimélique. Elle se condense, de même que la cétone adipique (v. p. 18), avec la benzaldéhyde: dérivé dibenzylidénique, F. 108° (B. 29, 1600). **Oxime** $\text{C}_7\text{H}_{13}(\text{NOH})$, F. 23°, E. 230°, s'isomérisé sous l'influence de l'acide sulfurique concentré en ζ -heptolactame (v. t. I). Semicarbazone, F. 164°.

Δ^1 -Méthylcyclohepténone $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} \end{array} \text{C.CH}_3$, E. 200-205°. Son oxime s'obtient par élimination de HCl dans la molécule du nitrosochlorure de Δ^1 -méthylcycloheptène (A. 345, 143).

Formylcycloheptane $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \text{CH.CHO}$, huile à odeur intense de benzaldéhyde que l'on obtient par action de l'acide sulfurique étendu sur le glycol du méthylène-cycloheptane (p.) (A. 345, 149).

Formyl- Δ^1 -cycloheptène $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} \end{array} \text{C.CHO}$, semicarbazone, F. 204°, odeur prononcée de benzaldéhyde. On l'obtient à partir du nitrosochlorure du méthylènesubérane, par élimination d'HCl et dédoublement, sous l'influence des acides, de l'oxime formée. L'oxyde d'argent le transforme par oxydation en acide subéranecarbonique (v. plus loin).

Acide cycloheptanecarbonique, acide subéranecarbonique $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{CO}_2\text{H}$, E. 139°; amide, F. 195°; on le prépare synthétiquement à partir de l'acide cycloheptane-1,1-dicarbonique, dont l'éther s'obtient lui-même avec de faibles rendements par action du bromure d'hexaméthylène sur l'éther malonique sodé (B. 27, R. 735). L'acide subéranecarbonique se forme également par action du magnésium et de CO_2 en milieu étheré sur le bromure de subéryle, ainsi que par réduction des différents acides cycloheptène-, heptadiène- et heptatriénecarboniques. Sous l'influence du brome et du phosphore, il fournit l'acide α -bromocycloheptanecarbonique, F. 93°, qui, par élimination de HBr, donne naissance à l'acide Δ^1 -cyclohepténecarbonique:

Acide Δ^1 -cyclohepténecarbonique, acide subérenecarbonique $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{COOH}$, F. 52°; amide, F. 126°. Cet acide s'obtient aussi par action des alcalis à chaud sur l'acide Δ^2 -cyclohepténecarbonique isomère, F. 49°; amide, F. 158°. Enfin, ces deux acides se forment également, à côté de quelques autres isomères, par hydrogénation des acides cycloheptatriénecarboniques ou des dibromhydrates correspondants (A. 317, 234).

Acide cycloheptadiénecarbonique $\text{C}_7\text{H}_9\text{COOH}$, F. 78°; il est également connu sous le nom d'acide hydrotropilidénecarbonique, et constitue un produit de dédoublement de l'hydro-ecgonidine (v. ce nom).

Acides cycloheptatriénecarboniques, acides tropilidénecarboniques, acides isophénylacétiques $\text{C}_7\text{H}_7\text{COOH}$, α - F. 71° (amide 129°), β - F. 56° (amide 98°), γ -liquide

(amide 90°, δ-F. 32° (amide 125°). L'isomérisation de ces acides est due aux différentes positions des trois doubles liaisons. Ils fixent HBr en fournissant des mono-, di- et tri-bromhydrates tandis que par action plus énergique de ce même acide, ils donnent naissance au dibromhydrate de l'acide p. *toluïque*. On les obtient : 1. par dédoublement de l'*ecgonine*, qui, comme la *tropine*, alcaloïde voisin (v. ce nom), renferme une chaîne heptatomique cyclique (B. 31, 2498) ; 2. par isomérisation de l'acide pseudophénylacétique ou *acide norcaradiénecarbonique* (C. 1900 I, 811). Ce dernier acide, qui se forme par condensation du benzène et de l'éther diazoacétique (t. I) avec élimination d'azote, répond à

la formule
$$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH} \end{array} \text{CHCOOH}$$
 qui renferme une double chaîne fermée

hexatomique et triméthylénique, c'est-à-dire un noyau condensé qui, pour cette raison, sera étudié ultérieurement. Les cétones terpéniques, telles que la *carone* (v. ce nom) et l'*eucarvone* (v. ce nom), renferment vraisemblablement des complexes analogues. L'eucarvone elle-même se transforme par hydrogénation en dihydro-eucarvone qui doit être envisagée comme une méthylidimé-

thylcyclohepténone $\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{l} \text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH} \end{array}$ (B. 31, 2068).

Acide 1-oxycycloheptanecarbonique, *acide subérylglycolique* $\text{C}_7\text{H}_{12}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$, fond anhydre à 79°. Il se forme par action d'HCN, puis d'HCl sur la subérone ou bien par action de l'eau de baryte sur l'acide α-bromosubérone-carbonique (B. 31, 2505). PbO_2 l'oxyde intégralement en subérone (B. 31, 2507). HCl conc. ou PCl_5 le transforme en acide chlorosubérone-carbonique, F. 43° (A. 241, 117; B. 31, 2004). **Acide-α-aminocycloheptanecarbonique** $\text{C}_7\text{H}_{13}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, F. anhydre 306-307° (B. 39, 1730).

Acide 1-oxycycloheptylacétique, *acide cycloheptanolacétique*, *acide oxysubérylacétique* $\text{C}_8\text{H}_{12} > \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$; les éthers de cet acide (méthylque, E. 12, 141-145°,

éthylque, E. 11, 134°) prennent naissance par condensation de la subérone avec les éthers bromacétiques en présence du magnésium ou du zinc. Les éthers se dédoublent facilement lorsqu'on les chauffe avec KHSO_4 en H_2O et éthers de l'**acide cycloheptylidène-acétique** $\text{C}_8\text{H}_{12} > \text{C} = \text{CHCOOH}$, E. 17, 159°, qui se décompose à son tour par distillation à pression ordinaire en CO_2 et méthylène-cycloheptane $\text{C}_8\text{H}_{12} > \text{C} = \text{CH}_2$ (p. 25) (A. 314, 156; B. 35, 2143). Les hydracides réagissent sur l'acide oxysubérylacétique en donnant naissance aux acides bromo- et iodosubérylacétiques, F. 69° et 81°, qui se réduisent en **acide subérylacétique** ($\text{C}_7\text{H}_{13} \text{CH}_2\text{COOH}$, E. 19, 165°. Amide, F. 148° (A. 353, 301).

E. Combinaisons octocarbo-cycliques.

Les hydrocarbures deux fois non saturés de la série du cyclooctane ont pris depuis peu un intérêt spécial par suite de leurs relations avec le caoutchouc. D'autre part, la pseudopelletière, alcaloïde contenu dans l'écorce de la grenade et très voisin de la tropine et de la tropinone, renferme une chaîne cyclooctanique. Elle constitue d'ailleurs la matière première utilisée à la préparation de la plupart des composés suivants.

Cyclo-octane $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$, F. 41,5°; E. 146-148°, D. 0,849; on l'obtient par réduction du β-cyclooctadiène à l'aide d'hydrogène en présence de nickel. L'acide nitrique l'oxyde en acide subérique (B. 41, 1484).

$\Delta^{1,5}$ -Cyclo-octadiène $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$, E₁₆ 39°, D₄ 0,884; il se forme, à côté de petites quantités d'un hydrocarbure bicyclique (?) isomère, par distillation des bases ammonium quaternaires que l'on obtient par méthylation énergique de la N-méthylgranatanine, produit de réduction de la pseudopelletiérine (v. ce nom) (v. formation analogue du cycloheptadiène, à partir du tropane, p. 25). Le cyclooctadiène est une huile mobile, à odeur pénétrante, dont les vapeurs sont toxiques. Il se polymérise avec une extrême facilité, même à froid; à chaud, la polymérisation s'effectue avec explosion. Il se forme dans cette réaction un dicyclo-octadiène (C₈H₁₂)₂, F. 114° et un polycyclo-octadiène (C₈H₁₂)_x, masse amorphe, dont le point de fusion se trouve au-dessus de 300°. L'ozone transforme le cyclo-octadiène en diozonide C₈H₁₂O₆, qui se décompose sous l'action de l'eau avec formation de dialdéhyde succinique. Il se combine à HBr en donnant un dibromhydrate C₈H₁₁Br₂, E₁₂ 150°, qui, par action des alcalis caustiques ou de la quinoléine, fournit un β -cyclo-octadiène, E. 143°, isomère du produit primitif. Le β -cyclo-octadiène possède une odeur agréable et ne montre aucune tendance à la polymérisation (B. 40, 957).

Le caoutchouc contient, d'après les recherches d'Harries, un produit de polymérisation du 1,5-diméthyl- $\Delta^{1,5}$ -cyclo-octadiène $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \\ || \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} \right]_x$.

La polymérisation de l'isoprène, opération qui a depuis peu acquis une importance industrielle considérable, fournit vraisemblablement ce polymère comme produit intermédiaire (B. 38, 3985).

La distillation de l'azélate de calcium (p. 7) conduit, de même que l'acide subérique à la subérone, à la cyclo-octanone, azélaone, $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$. Elle s'obtient avec de très faibles rendements sous forme d'huile douée d'une odeur absolument analogue à celle du subérane; E. 195-197°, F. 25-26°; semicarbazone, F. 85°. KMnO, l'oxyde en acide subérique, le sodium et l'alcool la réduisent en alcool correspondant, l'azélaol :

Cyclo-octanol, azélaol $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$, E. 188°. On l'obtient, en dehors du procédé de préparation précédent, par action de l'acide nitreux sur la subérylméthylamine (p. 25) (B. 31, 1957; C. 1899 II, 182; A. 353, 328).

Tricyclo-octane, diméthyl- et diphenyltricyclo-octane; on attribue cette constitution aux hydrocarbures qui se forment à partir des acides dioléfinecarboniques: acides vinylacrylique, sorbique, cinnaménylacrylique, lorsqu'on les chauffe avec l'eau de baryte par polymérisation et élimination de CO₂ (B. 40, 146). Les formules de constitution ne sont cependant pas encore vérifiées d'une façon certaine.

F. Combinaisons nonocarbocycliques.

Les combinaisons renfermant une chaîne cyclique de 9 atomes de carbone ne sont connues que depuis peu de temps. Les constantes physiques de ces composés semblent toutefois indiquer qu'ils n'ont pu être encore obtenus à l'état de pureté absolue.

Cyclononanone $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CO}$, E₁₇ 95-97°, D₄^{22,5} 0,8665; on l'obtient

en très petite quantité par distillation de l'acide sébacique avec de la chaux éteinte. Semicarbazone, F. 105°. Le sodium la réduit en alcool correspondant :

Cyclononanol $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CHOH}$, E. 12, 97-105°, se transforme, par l'intermédiaire de l'iode correspondant, en carbure correspondant :

Cyclononane $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$, E. 170-172°, D₄¹⁶ 0,7733, carbure fondamental de cette série (B. 40, 3277, 3876).

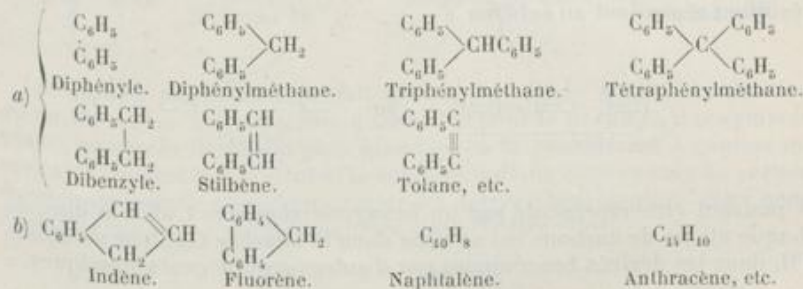
II. — Combinaisons hexacarbocycliques.

La chimie des combinaisons hexacarbocycliques est incomparablement plus riche et plus développée que la chimie des systèmes cycliques étudiés dans les chapitres précédents. Nous diviserons le groupe des dérivés hexacarbocycliques en trois classes fondamentales :

A. Combinaisons aromatiques monocycliques ou benzéniques.

B. Combinaisons hydroaromatiques monocycliques. Ce chapitre renferme les groupes des terpènes et du camphre.

C. Combinaisons aromatiques polycycliques. Les carbures fondamentaux appartenant à ce groupe renferment a) plusieurs restes benzéniques unis, soit directement, soit par l'intermédiaire de restes de carbures acycliques et b) deux ou plusieurs noyaux cycliques unis de telle sorte qu'ils possèdent deux atomes de carbone communs (*noyaux condensés*) :

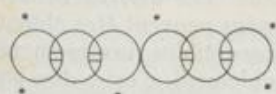


Chacun de ces hydrocarbures groupe autour de lui un ensemble considérable de dérivés dont le nombre peut s'accroître presque indéfiniment. A certains de ces composés, en particulier au naphtalène et à ses dérivés, se rattachent d'autre part des combinaisons hydrogénées dont l'étude sera faite en même temps que celle des dérivés non hydrogénés du carbure correspondant.

A. COMBINAISONS AROMATIQUES A UN SEUL NOYAU-MONOCYCLIQUES OU BENZÉNIQUES.

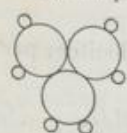
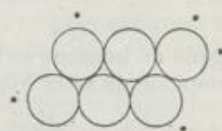
On désigne sous le nom de combinaisons aromatiques des substances extraites généralement des huiles et des résines aromatiques et qui se distinguent des corps gras ou combinaisons méthaniques par un certain

J. Loschmidt en 1861 publia une brochure intitulée « *Chemische Studien* » (Vienne, Carl Gerold, édit.) renfermant les formules nouvelles de 360 substances parmi lesquelles 180 dérivés aromatiques. Loschmidt définit le « domaine des acides aromatiques » comme l'ensemble des substances renfermant un « noyau incomplet » dont « 8 valences ne sont pas saturées ». Le plus simple de ces noyaux est C_6^{VI} dans lequel il rapproche tout d'abord les 6 atomes de carbone disposés linéairement au contact des uns des autres :



(Schéma 181 de Loschmidt).

Il aboutit ainsi à une formule dans laquelle se trouve contenue celle attribuée par Couper à l'acide salicylique. Il représente les atomes de carbone par les cercles figurant leurs sphères d'attraction et qui, suivant qu'ils sont unis par une liaison simple ou multiple, sont tangents ou se coupent. Il admet cependant comme plus vraisemblable au lieu de la « condensation » des 6 atomes de carbone une « superposition » et considère le noyau benzénique comme un double noyau allylique (schéma 182). Loschmidt avait d'autre part adopté pour le noyau allyle la formule triméthylénique (Schéma 68) :

Allyle
(Schéma 68).Noyau benzénique
(Schéma 182).

Loschmidt, par contre, ne fait aucune hypothèse sur la constitution même du noyau. Il se contente d'admettre pour le noyau C_6^{VI} le symbole 184 — un cercle de rayon plus grand — en le considérant « comme un véritable élément hexavalent ». Loschmidt indique d'après cela un certain nombre de formules graphiques pour les dérivés benzéniques ; nous nous contenterons de reproduire quelques-unes d'entre elles :

 C_6^{VI} (184) C_6H_6 (186) C_6H_5OH (185) $C_6H_5CH_3$ (197)

Le schéma 185 représente le phénol, le schéma 197 le toluène. Loschmidt avait ainsi développé la première partie de la théorie benzénique de Kékulé. En ce qui concerne l'identité des 6 atomes de carbone du noyau benzénique, il ne fournit aucune indication : il ne pouvait en être autrement puisqu'il avait admis pour le benzène la forme diallylique dans laquelle les valences libres se trouvent disposées irrégulièrement, comme les points figurés sur le schéma 182 le montrent clairement. Kékulé, au contraire, mit en relief la structure même du noyau benzénique, il en déduisit l'équivalence des 6 atomes de carbone du benzène et

donna l'explication de l'isomérisie des produits de substitution du benzène, quelle que soit leur nature (Anschütz).

Dérivés benzéniques.

Les composés benzéniques dérivent du benzène lui-même par substitution des atomes d'H qu'il renferme, de la même manière que les dérivés acycliques dérivent du méthane. Les dérivés benzéniques qui renferment des chaînes latérales carbonées peuvent être obtenus synthétiquement à partir du benzène et sont susceptibles, inversement, de régénérer le carbure fondamental par dédoublement, c'est-à-dire par scission de ces chaînes latérales. Les dérivés benzéniques se distinguent des dérivés méthaniques par leur extrême stabilité; c'est ainsi, par exemple, que les agents d'oxydation réagissent en général sans que le noyau benzénique soit détruit; il en est de même des agents de réduction qui conduisent la plupart du temps à des dérivés du cyclohexane ou dérivés hexahydrobenzéniques. Les dérivés benzéniques se relient donc par réduction aux dérivés du cyclohexane (p. 2).

Les dérivés benzéniques solides à température ordinaire cristallisent souvent avec une extrême facilité, ce qui facilite considérablement les recherches expérimentales.

L'atome d'hydrogène du benzène se laisse facilement substituer par les halogènes et les groupements nitré NO_2 et sulfoné SO_3H :

| | | | | |
|-----------------------------------|---|---|---|-------------------------|
| Chlorobenzène | $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ | $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ | $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ | C_6Cl_6 |
| Nitrobenzène | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ | $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ | $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$ | |
| Acide benzènesulfonique | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ | $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$ | $\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_3$ | |

On distingue, suivant qu'un, deux, trois, ou plusieurs atomes d'hydrogène du benzène sont substitués, entre les dérivés mono-, di-, tri-, tétra-, penta- et hexasubstitués.

Une des réactions caractéristiques des dérivés benzéniques est la formation de dérivés nitrés par action directe de l'acide nitrique, tandis que, dans les mêmes conditions, les dérivés acycliques sont le plus souvent oxydés et décomposés.

La réduction des dérivés nitrés conduit aux amines :

| | | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Aminobenzène (aniline) | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ | $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ | $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_3$ |
|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|

Les dérivés azoïques que l'on obtient dans cette réaction comme produits intermédiaires, et les dérivés diazoïques qui se forment par action de l'acide nitreux sur les dérivés aminés constituent deux classes de composés dont on ne connaît qu'un très petit nombre de termes en série acyclique (t. I).

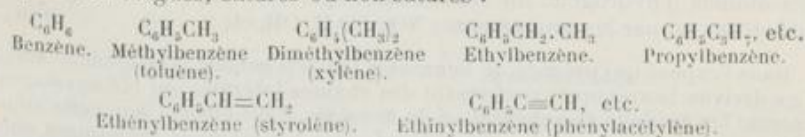
Lorsque dans le benzène on remplace un atome d'hydrogène par un groupement oxyhydryle, on obtient des phénols, composés que l'on peut rapprocher des alcools :

| | | |
|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ | $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ |
| Phénol (acide carbolique). | Dioxybenzène. | Trioxybenzène |

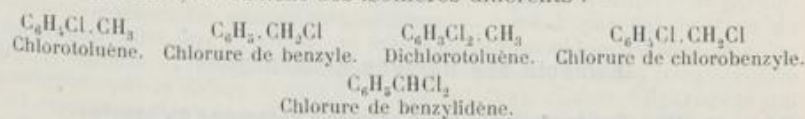
Les phénols, de même que les alcools tertiaires, renferment un groupement =C.OH uni par ses trois valences libres à des atomes de carbone et, par suite, ils ne peuvent donner naissance par oxydation ni à des aldéhydes, ni à des cétones ou des acides correspondants.

Le reste benzénique affaiblit les propriétés basiques du groupe amine et communique, par contre, à l'oxydhydre phénolique des propriétés nettement acides : il possède, par suite, un caractère *négatif* plus accentué que les restes de carbures acycliques.

L'introduction de restes carbures acycliques saturés, éthyléniques ou acétyléniques dans le noyau benzénique conduit à des carbures benzéniques homologues, saturés ou non saturés :

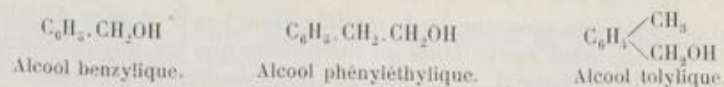


Dans tous ces carbures, le reste benzénique conserve les propriétés spécifiques du benzène ; en particulier, ses atomes d'hydrogène peuvent être substitués par des halogènes et des groupements NO_2 et SO_3H . Par contre, les chaînes latérales jouissent de toutes les propriétés des carbures acycliques ; leurs atomes d'hydrogène peuvent être substitués par les halogènes, mais non, lorsque l'on fait agir les acides nitrique et sulfurique concentrés, par les radicaux NO_2 et SO_3H . Selon que les halogènes, ou d'autres groupements, se fixent dans le noyau benzénique ou dans les chaînes latérales, on obtient des isomères différents :

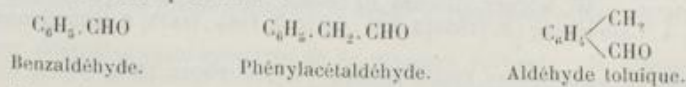


Les atomes d'halogènes du noyau benzénique jouissent d'une extrême stabilité, ne donnent généralement lieu à aucune double décomposition et n'entrent que très difficilement en réaction ; il n'en est pas de même des atomes d'halogènes fixés dans les chaînes latérales qui sont doués d'une mobilité tout à fait comparable à celle des atomes d'halogènes des chaînes acycliques.

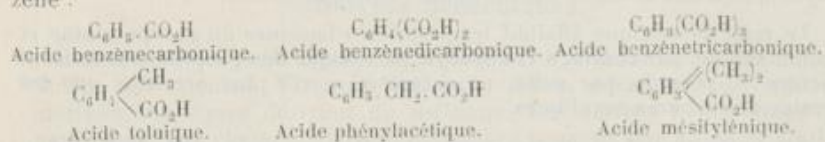
Lorsqu'on substitue dans les chaînes latérales un atome d'hydrogène par un groupe oxydhydre, on obtient un alcool vrai de la série benzénique :



les alcools primaires conduisant facilement par oxydation aux aldéhydes et aux acides correspondants :

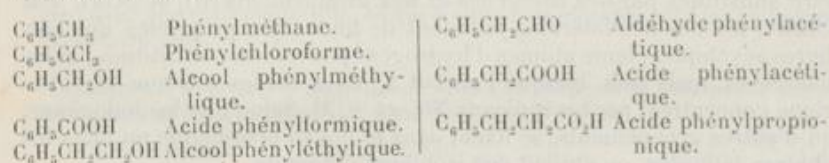


Les acides dans lesquels le groupement COOH est fixé directement sur le noyau benzénique s'obtiennent par introduction directe du carboxyle dans le noyau benzénique ou par oxydation des carbures homologues du benzène :



Dans ces acides, aussi bien d'ailleurs que dans les alcools et les aldéhydes, les atomes d'hydrogène du reste benzénique sont substituables par les halogènes ou par les groupements NO₂, SO₃H, OH, etc...

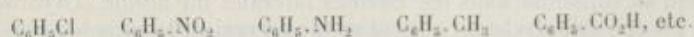
Dans l'exposé qui précède, le benzène a été pris comme type fondamental. Les dérivés benzéniques renfermant des chaînes latérales ont été envisagés comme les produits de substitution du benzène. Il est évident que cette conception peut être inversée et que les dérivés benzéniques renfermant une chaîne latérale peuvent tout aussi bien être considérés comme les produits de substitution phényliques de combinaisons acycliques, comme le montre le tableau suivant :



Isomérisie des dérivés benzéniques¹.

Démonstration de l'équivalence des 6 atomes d'hydrogène du benzène.

Lorsque dans le benzène on remplace un atome d'hydrogène quelconque du noyau par un autre atome ou groupement atomique monovalent, le composé qui prend naissance ne peut exister que sous une seule modification : on ne connaît qu'un seul chlorobenzène, un seul nitrobenzène, un seul aminobenzène, un seul toluène, un seul acide benzoïque, etc... Les combinaisons suivantes :



ne sont connues que sous une seule modification. Les 6 atomes d'hydrogène du benzène sont *équivalents* au même titre que les quatre atomes d'hydrogène du méthane (I. I). Le benzène possède donc une *constitution symétrique*.

Historique. — W. Körner (*Giornale di Scienze Naturali ed Economiche*, vol. V, 1869) et A. Ladenburg (*B.* [1869] 2, 274; [1874] 7, 1684; [1875] 8, 1666) donnèrent

¹ *Theorie der aromatischen Verbindungen* par A. Ladenburg, 1876.

tous deux en 1869, bien qu'indépendamment l'un de l'autre, la preuve de l'équivalence des 6 atomes d'hydrogène du benzène.

1. Les deux auteurs s'appuyant sur la transformation des trois acides monoxybenzoïques en le même phénol, conclurent à l'équivalence des trois positions occupées par le carboxyle. Ceci résulte également, d'après Körner, de la réduction des trois acides monochlorobenzoïques, sous l'influence de l'amalgame de sodium, en un seul et même acide benzoïque.

L'équivalence d'un quatrième atome d'hydrogène résulte, d'après Ladenburg, de la transformation du phénol en bromobenzène, puis en acide benzoïque. La démonstration de Ladenburg peut être résumée schématiquement de la façon suivante :

| | a | b | c | d | e | f | |
|---------------------------|----|----|----|---|---|---|------------------------------|
| C_6 (OH) | H | H | H | H | H | H | → Phénol. |
| C_6 Br | H | H | H | H | H | H | ↓ Bromobenzène. |
| C_6 (CO ₂ H) | H | H | H | H | H | H | ↓ Acide benzoïque. |
| C_6 (CO ₂ H) | OH | H | H | H | H | H | — Acide orthooxybenzoïque. — |
| C_6 (CO ₂ H) | H | OH | H | H | H | H | — Acide métaoxybenzoïque. — |
| C_6 (CO ₂ H) | H | H | OH | H | H | H | — Acide paraoxybenzoïque. — |

Körner établit l'équivalence du quatrième atome d'hydrogène avec les trois atomes d'hydrogène substitués par un carboxyle dans les trois acides monoxy- et les trois acides monochlorobenzoïques de la façon suivante : à l'acide paraoxybenzoïque correspond la paranitraniline découverte par Arppe et qui se laisse transformer facilement en paranitrochloro- et paranitrobromobenzène. Le paranitrochlorobenzène conduit par substitution du groupement nitré par le brome, au même parabromochlorobenzène que l'on obtient également lorsqu'on remplace le groupement nitré du paranitrobromobenzène par le chlore. Il suit de là que les deux atomes d'hydrogène qui sont remplacés dans la paranitraniline par les groupements nitré et aminé et dans l'acide paraoxybenzoïque par les groupements hydroxyle et carboxyle sont équivalents.

| | a | b | c | d | e | f | |
|-------|-----------------|---|---|-------------------|---|---|-------------------------|
| C_6 | OH | H | H | CO ₂ H | H | H | Acide paraoxybenzoïque. |
| C_6 | NO ₂ | H | H | NH ₂ | H | H | Paranitraniline. |
| C_6 | NO ₂ | H | H | Cl | H | H | → C_6 Br H H Cl H H |
| C_6 | NO ₂ | H | H | Br | H | H | → C_6 Cl H H Br H H |

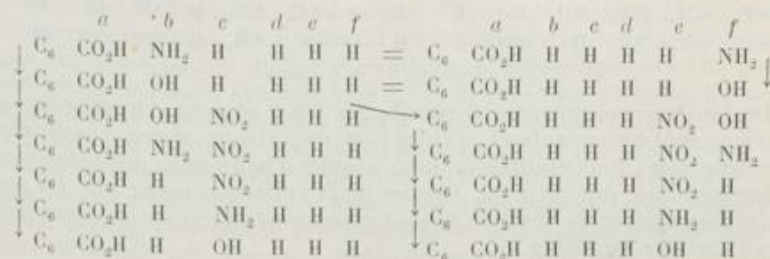
L'équivalence de quatre des atomes d'hydrogène du benzène se trouve ainsi rigoureusement établie.

2. A un atome d'hydrogène du benzène correspondent deux groupes de deux atomes d'hydrogène répartis symétriquement par rapport à lui, c'est-à-dire que la substitution de chacun des deux atomes d'hydrogène de l'un ou l'autre groupe par le même atome ou le même groupement atomique conduit au même dérivé.

Körner démontre cette symétrie de la manière suivante : le nitrophénol composé volatil facilement transformable en pyrocatechine et appartenant,

L'oxydation transforme ce bromotoluène en acide metabromobenzoïque identique à celui utilisé précédemment comme point de départ de la préparation de l'acide metabromo-orthonitrobenzoïque v. et as. Il résulte de là que le brome, dans ce dernier cycle de réactions, remplace deux atomes d'hydrogène différents de ceux primitivement substitués par le groupement aminé dans la molécule de l'acide orthoaminobenzoïque : le benzène renferme donc deux groupes de deux H disposés symétriquement par rapport à un même atome d'hydrogène, ce qui démontre l'équivalence des 6 atomes d'hydrogène du benzène (v. également Ladenburg, *B.* 10, 1218).

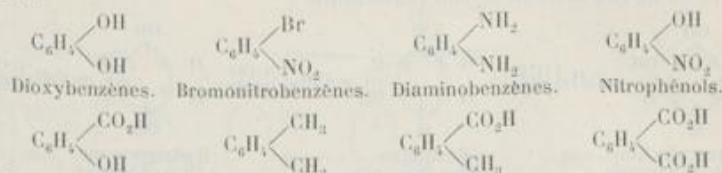
La disposition symétrique du deuxième groupe de deux atomes d'hydrogène peut également être démontrée, comme pour le premier, de la façon suivante : l'acide orthoaminobenzoïque, obtenu par deux procédés différents (v. plus haut), peut être transformé en acide salicylique ou orthooxybenzoïque qui lui-même donne naissance par nitration à deux acides mononitrosalicyliques différents. Les éthers oxydes éthyliques de ces deux acides chauffés avec de l'ammoniaque fournissent, par remplacement des groupements éthoxylés par des groupements aminés, les amides nitro-aminobenzoïques correspondantes à partir desquelles on peut obtenir les acides nitro-aminobenzoïques libres ; ces acides, enfin, traités par l'acide nitreux et l'alcool, conduisent au même acide nitrobenzoïque. Or, cet acide nitrobenzoïque obtenu à partir de deux acides nitrosalicyliques différents, se réduit en un acide aminobenzoïque (méta) différent de celui qui donne naissance à l'acide salicylique ; il fournit effectivement un acide oxybenzoïque (méta) différent de l'acide salicylique. Il en résulte que le benzène renferme deux autres atomes d'hydrogène disposés symétriquement par rapport à l'hydrogène substitué par le groupement CO_2H .



Il ne reste plus qu'une seule position libre pour le troisième acide oxybenzoïque, l'acide para-oxybenzoïque : on lui a donné le nom de position para.

Plus récemment, l'équivalence des 6 atomes d'hydrogène du benzène a été établie par Noeltling (*B.* 37, 1027) au moyen d'une méthode très simple. Le groupement aminé de l'aminobenzène ou aniline est facilement substituable par le brome qui se laisse à son tour substituer par le radical CH_3 par action de l'iode de méthyle et du sodium. Le groupement méthyle du toluène ainsi obtenu occupe la même position que le groupement NH_2 de l'aniline. Par nitration de ce toluène, on obtient trois nitrotoluènes isomères conduisant, par réduction, à trois toluidines isomères. Ces toluidines se transforment elles-mêmes, par acétylation, oxydation et élimination du radical acétyle, en trois acides aminobenzoïques différents, qui, par perte de CO_2 , donnent tous trois naissance à un seul aminobenzène, identique à l'aniline primitive, ce qui démontre bien l'équivalence de quatre des atomes d'hydrogène :

cations, sans qu'une quatrième modification ait jamais pu être isolée. C'est ainsi, par exemple, que l'on connaît trois modifications des dérivés suivants :

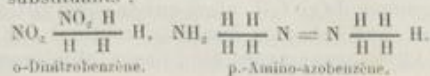


On passe facilement de l'une des modifications d'un de ces dérivés à la modification analogue correspondante des autres dérivés. Supposons qu'on ait pu parvenir à déterminer la position relative des atomes ou groupements atomiques substituants des trois modifications d'un de ces composés; il en résulte que ces positions se trouvent déterminées pour tous les autres composés donnant naissance, par des réactions directes ne comportant pas de migrations atomiques intramoléculaires aux trois modifications du produit primitif. On est parvenu, pour un certain nombre de dérivés disubstitués, par exemple pour les trois dibromobenzènes, les trois diaminobenzènes, les trois acides phtaliques, à déterminer les positions relatives des différents groupements substituants et à répartir ainsi tous les dérivés disubstitués du benzène en trois classes : les dérivés *ortho*, *meta* et *para*.

Dans les dérivés *ortho*, deux atomes d'hydrogène voisins du benzène se trouvent substitués. En désignant les 6 atomes d'hydrogène du benzène par des lettres ou des chiffres et en attribuant arbitrairement à l'un d'entre eux en particulier le symbole 1 ou *a*, les dérivés disubstitués *ortho* seront désignés sous les symboles *a, b* = *a, f* ou 1,2 = 1,6; *b* (2) et *f* (6) sont en effet symétriquement disposés par rapport à *a* (1). Les dérivés *meta* résultent de la substitution des atomes d'hydrogène *a, c* = *a, e* ou 1,3 = 1,5. Les positions *c* (3) et *e* (4) sont symétriques par rapport à *a* (1). Les dérivés *para* prennent naissance par substitution des atomes d'hydrogène *a, d* ou 1,4. Tandis que l'on peut attribuer aux dérivés *ortho* et *meta* deux positions respectivement symétriques 2,6 et 3,5, les dérivés *para* ne peuvent correspondre qu'à une seule position en 1,4.

On nomme les différents isomères auxquels donnent lieu les dérivés disubstitués du benzène en faisant précéder leur nom des préfixes *ortho*-, *meta*- et *para*-, ou, par abréviation, des lettres *o*-, *m*-, *p*-, ou enfin des chiffres correspondants 1,2; 1,3; 1,4. Le noyau benzénique lui-même est généralement figuré par un hexagone régulier aux 6 sommets duquel se trouvent fixés les atomes ou groupements atomiques substituants¹. On utilise aussi

¹ On peut concevoir une autre manière, due à Pfaff, d'écrire la formule du benzène tout aussi claire d'ailleurs que la précédente; elle consiste à remplacer l'hexagone par un simple trait rectiligne de part et d'autre duquel on dispose les atomes ou les groupements atomiques substituants :



e f
H H
H H
H H

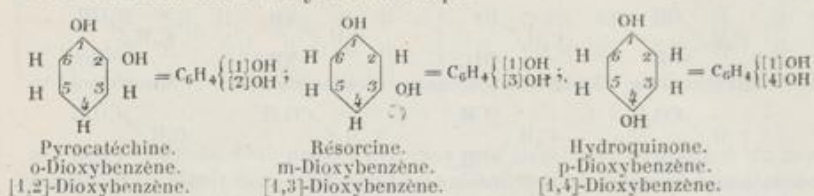
tu ben-
trique-
ts dans
it, par
saponi-
es. Ces
aminé,
ntiques
e point
hydro-

e f
H H
H H

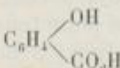
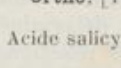
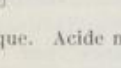
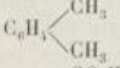
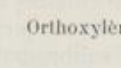
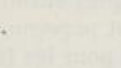
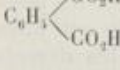
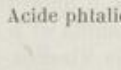
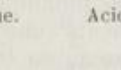
ne du
rogène
symé-
les pro-
us trois

substi-
ce des
e, sans
ure des
carbone
immé-
hydro-
e à un
r sous
ou rela-
ne. On
, I), En
modifi-

fréquemment les formules habituelles en intercalant entre le reste benzénique et les radicaux substituants l'indication par chiffres de la position de ces radicaux dans le noyau benzénique :

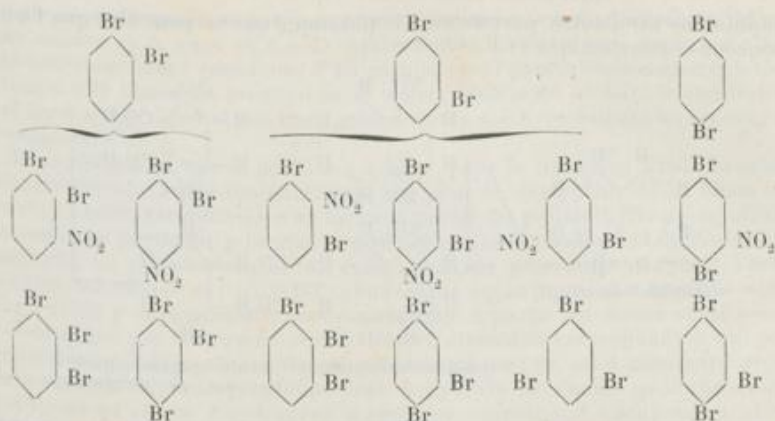


Parmi les principaux représentants de ces différentes classes d'isomères, nous citerons encore les suivants :

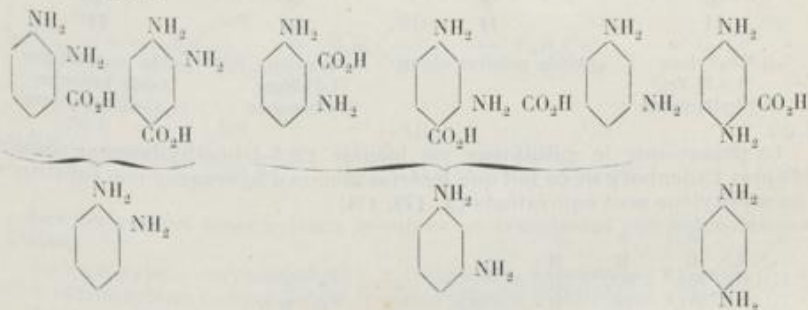
| | Ortho, [1,2] | Meta, [1,3] | Para, [1,4] |
|----------|---|---|--|
| C_6H_4 |  Acide salicylique. |  Acide métaoxybenzoïque. |  Acide paraoxybenzoïque. |
| C_6H_4 |  Orthoxylène. |  Isoxylène. |  Paraxylène. |
| C_6H_4 |  Acide phtalique. |  Acide isophtalique. |  Acide téréphtalique. |

Détermination de la position des dérivés disubstitués. L'hexagone benzénique, si l'on fait abstraction des liaisons réciproques des six atomes de carbone, conduit à admettre l'existence de deux dérivés méta identiques, de deux dérivés ortho identiques et d'un seul dérivé para.

Wilhelm Körner fut le premier à indiquer un moyen de déterminer expérimentalement la position absolue des groupements substituants dans les produits de polysubstitution du benzène. En 1867, il avait indiqué qu'un trioxybenzène obtenu à partir de l'un des trois dioxybenzènes isomères déjà connus devait nécessairement être le 1,3,4-trioxybenzène (*Bull. Acad. Roy. Belg.* [2] 24, 166). La transformation des dioxybenzènes en trioxybenzènes présentant de nombreuses difficultés, Körner utilisa comme matière première non plus les dioxybenzènes, mais bien les dibromobenzènes dont il établit la constitution absolue en les transformant en tribromobenzènes (*Gazz. chim. ital.* 4, 305). Körner nitra les trois dibromobenzènes : l'un d'entre eux conduisit à deux mononitro-dibromobenzènes, l'autre en fournit trois différents et le dernier enfin n'en donna qu'un seul. Par réduction de ces six dérivés mononitrés, il prépara les mono-aminodibromobenzènes correspondants qu'il transforma ensuite par les méthodes connues en tribromobenzènes. Körner montra que, par ces deux transformations successives, les trois dibromobenzènes donnent respectivement, le premier deux, le deuxième trois tribromobenzènes et le troisième un seul tribromobenzène. En partant du schéma hexagonal du benzène, Körner en déduisit que le premier dibromobenzène renferme ses deux atomes de brome en position ortho, le deuxième en position méta, le troisième en position para. La position absolue des trois atomes de brome dans les trois tribromobenzènes se trouvait donc déterminée de ce fait, ainsi que la constitution des six mononitrodibromobenzènes. Les schémas suivants mettent ces relations en évidence, les atomes d'hydrogène ayant été laissés intentionnellement de côté :



On doit à P. Griess la réalisation expérimentale d'un cycle de réactions qui constitue en quelque sorte la réciproque de la démonstration précédente (B. 5, 192; 7, 1223). Il existe 6 acides diaminobenzoïques isomères : deux de ces acides conduisent par perte de CO₂ à un seul et même diaminobenzène, le dérivé ortho ; trois autres donnent de la même façon naissance à un diaminobenzène différent du précédent, le dérivé méta, et, enfin le sixième acide conduit également à un troisième diaminobenzène différent des deux premiers, le dérivé para :

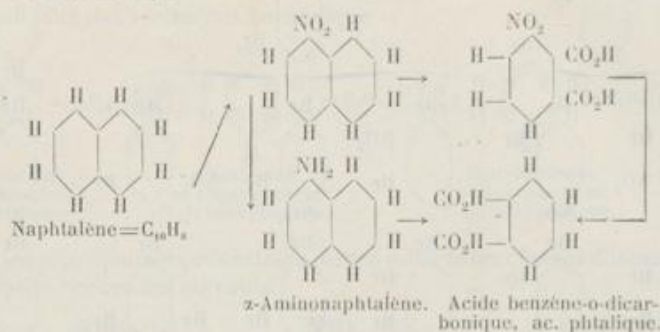


La constitution des dérivés benzéniques qui renferment des chaînes latérales se détermine par transformation en acide benzénecarboniques. La constitution des trois acides phtaliques ou benzènedicarboniques résulte des faits suivants (B. 4, 501) :

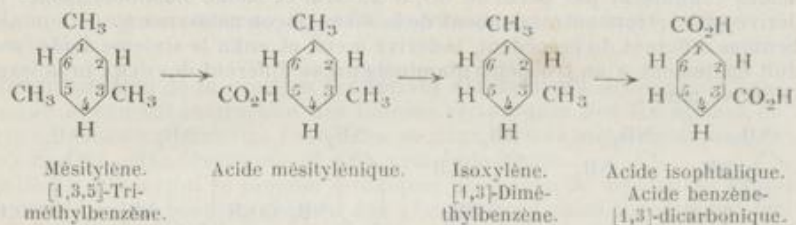
L'acide phtalique obtenu par oxydation du naphtalène est l'acide 1,2- ou ortho-benzènedicarbonique. Le naphtalène résulte de la soudure de deux noyaux benzéniques dont deux atomes de carbone en position ortho l'un par rapport à l'autre deviennent communs.

Par oxydation du nitronaphtalène, on obtient l'acide nitro-o-phtalique, que l'on peut transformer en acide phtalique ; en oxydant l'aminonaphtalène produit de réduction du nitronaphtalène, on obtient l'acide o-phtalique : l'oxydation détruit dans un cas une moitié de la molécule du naphtalène et dans l'autre cas l'autre moitié. Ceci démontre la constitution d'une part du

naphtalène et, d'autre part de l'acide phtalique qui ne peut être que l'acide benzène-o-dicarbonique :



L'acide désigné sous le nom d'acide isophtalique est l'acide benzène-m-dicarbonique : on l'obtient, en effet, par oxydation du m-xylène (isoxylène). L'isoxylène n'est autre que le m-diméthylbenzène comme le démontre sa formation à partir de l'acide mésitylénique, premier produit d'oxydation du mésitylène ou 1,3,5-triméthylbenzène :



La preuve que le mésitylène est bien le 1,3,5-triméthylbenzène résulte d'après Ladenburg de ce fait que les trois atomes d'hydrogène non substitués du mésitylène sont équivalents (A. 179, 174) :

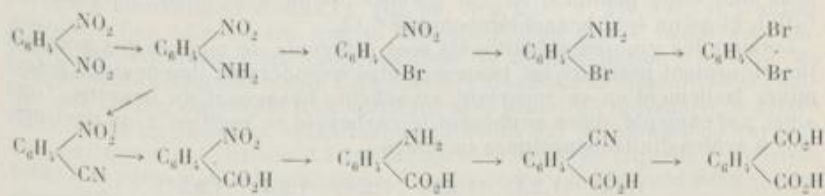
| | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> |
|---|---------------|-----------------|---------------------|---------------------------------|---------------------|-----------------|--------------------|
| ↓ | $C_6(CH_3)_3$ | H | H | H | | | |
| ↓ | $C_6(CH_3)_3$ | NO ₂ | NO ₂ | H | | | |
| ↓ | $C_6(CH_3)_3$ | NO ₂ | NH ₂ | H → $C_6(CH_3)_3$ | NO ₂ | H | H |
| ↓ | $C_6(CH_3)_3$ | NO ₂ | NHCOCH ₃ | H → $C_6(CH_3)_3$ | NH ₂ | H | H |
| ↓ | $C_6(CH_3)_3$ | NO ₂ | NHCOCH ₃ | NO ₂ → $C_6(CH_3)_3$ | NHCOCH ₃ | H | H |
| ↓ | $C_6(CH_3)_3$ | NO ₂ | NH ₂ | NO ₂ → $C_6(CH_3)_3$ | NHCOCH ₃ | NO ₂ | H ou $C_6(CH_3)_3$ |
| ↓ | $C_6(CH_3)_3$ | NO ₂ | H | NO ₂ → $C_6(CH_3)_3$ | NH ₂ | NO ₂ | H ou $C_6(CH_3)_3$ |
| | | <i>b = c</i> | | | <i>a = b</i> | | <i>a = c</i> |

Le schéma précédent permet de suivre facilement la démonstration. Le mésitylène donne naissance au dinitromésitylène dont les deux groupements NO₂ peuvent remplacer les atomes d'hydrogène *a* et *b*; ce dérivé conduit lui-même successivement aux nitroamino-, nitroacétamido-, dinitroacétamido-, dinitroamino- et dinitromésitylène, identique au produit primitif; par suite, *b* et *c* sont équivalents. Le nitroaminomésitylène dans lequel nous admettons le groupement NH₂ en *b* fournit, d'autre part, les monoamino-, monoacétamido-, monoacétamidonitro-, monoaminonitromésitylène, identique

au premier nitroaminomésitylène obtenu par réduction du dinitromésitylène : par suite *a* et *b*, ou *a* et *c* sont équivalents ; l'équivalence de *b* et *c* ayant été antérieurement reconnue, il en résulte que l'équivalence même des trois atomes d'H libres du mésitylène se trouve établie de ce fait ; le mésitylène est donc symétrique et ses trois groupements méthyle doivent se trouver en position 1,3,5.

Il ne reste plus que la position 1,4 libre pour le troisième acide benzéno-dicarbonique, l'acide téréphtalique. On peut le démontrer de la façon suivante : l'acide téréphtalique se forme à partir du p-diméthylbenzène obtenu lui-même à partir du p-bromotoluène par action du sodium et de l'iode de méthyle. Le p-bromotoluène s'oxyde en acide p-bromobenzoïque ; l'acide p-bromobenzoïque et l'acide p-oxybenzoïque appartiennent à la même série, car l'acide p-oxybenzoïque prend naissance à partir du même acide p-aminobenzoïque par l'intermédiaire du dérivé diazoïque correspondant qui peut également conduire à l'acide p-bromobenzoïque ; or, on a démontré précédemment (p. 37) que le groupement oxhydryle de l'acide p-oxybenzoïque substitue un atome d'hydrogène auquel ne correspond aucun autre atome d'hydrogène placé symétriquement dans le benzène.

Les dérivés disubstitués du benzène qui ne renferment aucun radical carboné substituant dans leur molécule possèdent des relations génériques étroites avec les trois acides phtaliques. Les trois dinitrobenzènes, en effet, se transforment successivement, d'une part en nitroamino-, bromonitro-, bromoamino-, et dibromobenzène et, d'autre part, en nitrocyano-, nitrocarboxy-, amino-carboxy-, cyanocarboxybenzène et, enfin, en acides phtaliques ; dans aucune de ces réactions, on n'observe de migration atomique intramoléculaire (B. 18, 1492, 1496) :



Les dérivés des trois xylylènes isomères en fournissent une autre démonstration :

Au méta-xylène correspondent 3 nitroxylylènes, xylidines et xylénols.

À l'ortho-xylène correspondent 2 nitroxylylènes, xylidines et xylénols.

Au para-xylène correspond 1 nitroxylylène.

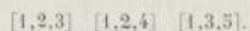
Il résulte de là que le méta- ou iso-xylène et l'acide isophtalique sont des dérivés [1,3], l'ortho-xylène et l'acide phtalique des dérivés [1,2], le para-xylène et l'acide téréphtalique des dérivés [1,4] (B. 18, 2687).

Les chaînes latérales des dérivés ortho du noyau benzénique se trouvent fixées sur des atomes de C voisins et ceci résulte également de la facilité avec laquelle ces dérivés donnent naissance, par des réactions très simples, à des produits de condensation carbo- et surtout hétérocycliques par cyclisation entre leurs chaînes latérales (v. o-phénylènediamine, o-aminophénol, o-aminothiophénol, o-aminobenzaldéhyde, acide o-phthalique, acide o-oxycinnamique, etc.). De plus, certaines considérations cristallographiques conduisent à ranger les dérivés méta entre les dérivés ortho et para (Zeitschr. f. Kryst. 1879, 171 ; B. 18, R. 148).

Le schéma hexagonal du benzène ne rend pas seulement compte de tous

les phénomènes isomériques auxquels donnent lieu les dérivés benzéniques, mais il permet encore d'expliquer dans une certaine mesure ses propriétés physiques et chimiques.

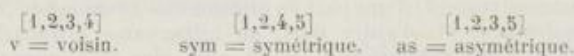
Isomérisie des dérivés polysubstitués du benzène. — Lorsque deux, trois ou plusieurs atomes d'hydrogène du benzène sont substitués, il est nécessaire de distinguer plusieurs cas selon que les radicaux substituants sont identiques, ou bien, au contraire, différents. Dans le premier cas, les dérivés trisubstitués tels que $C_6H_3(CH_3)_3$ peuvent exister sous trois formes isomères, définies par les positions relatives des radicaux substituants :



On désigne ces différents isomères sous les noms suivants :

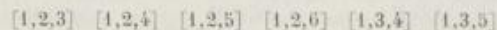
Isomère *voisin* [1,2,3] ou v.
 — *asymétrique* [1,2,4] ou as.
 — *symétrique* [1,3,5] ou s. ou sym.

De la même façon, les dérivés tétrasubstitués sont connus sous trois formes isomères :



Les dérivés penta- ou hexasubstitués ne peuvent, par contre, exister que sous une seule modification : il n'existe qu'un seul pentachlorobenzène C_6HCl_5 et qu'un seul hexachlorobenzène C_6Cl_6 .

Lorsque les groupes substituants sont différents, le nombre des isomères théoriquement possibles est beaucoup plus considérable : on peut les déterminer facilement en se reportant au schéma hexagonal du benzène. C'est ainsi, par exemple, qu'en supposant le carboxyle en position 1, on peut prévoir 6 acides dinitrobenzoïques isomères :



La constitution des produits polysubstitués du benzène peut être facilement établie à l'aide des relations génériques qui les unissent aux produits disubstitués du benzène dont la constitution est connue.

Constitution du noyau benzénique.

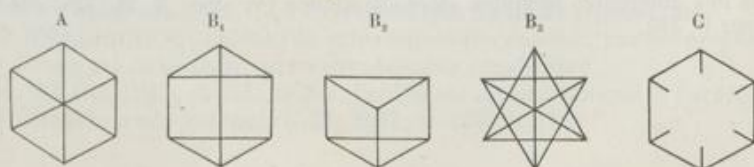
D'après la formule proposée en 1865 par Kékulé, les 6 atomes de carbone du noyau benzénique sont alternativement unis par des liaisons simples et doubles et forment une chaîne cyclique (p. 30). Cette hypothèse s'accorde parfaitement avec les propriétés des composés benzéniques : 1. Elle rend compte des modes de formation synthétiques de ces composés (v. p. 47) et des produits de condensation du noyau benzénique, en particulier du naphthalène, du phénanthrène, etc., dont la constitution se trouve établie, d'autre part, par des synthèses plus récentes, par exemple celle de l' α -naphтол à partir de l'acide phénylisocrotonique etc... (v. également B. 24, 3117). 2. Elle concorde avec les réactions qui déterminent la rupture du noyau benzénique (p. 50). 3. Elle fournit une explication simple du fait que les dérivés ortho,

par suite de la proximité de leurs chaînes latérales, sont susceptibles de donner naissance à de nombreux dérivés résultant d'une anhydrisation ou fréquemment d'une véritable cyclisation. La formule admise pour le benzène s'accorde également avec la formation du noyau de la quinoléine (A. 280, 1).
 4. L'existence dans le noyau benzénique de trois liaisons éthyléniques explique, sans nouvelle hypothèse, la facilité avec laquelle les dérivés benzéniques donnent naissance à des produits de fixation (p. 2). Il est juste d'ajouter que la formation de ces composés d'addition ne s'effectue pas avec la même facilité (v. A. 277, 76) dans le cas des dérivés benzéniques que dans le cas des dérivés éthyléniques: d'ailleurs, les dérivés éthyléniques acycliques montrent à ce point de vue des différences très nettes (v. alcool allylique, t. I). Hypothèse des liaisons en para dans le noyau benzénique, v. v. Baeyer, A. 269, 181. 5. Un certain nombre de propriétés physiques du benzène conduisent à admettre que les dérivés benzéniques renferment des liaisons doubles absolument analogues à celles des dérivés éthyléniques. C'est ainsi, par exemple, que la détermination du pouvoir réfringent spécifique (v. Brühl, B. 27, 10) permet de conclure à l'existence, dans les dérivés benzéniques de 3, et dans le noyau naphthalénique de 5 doubles liaisons (t. I.) (v. par contre Nasini, B. 23, R. 276). De la même façon, la détermination du volume spécifique des dérivés benzéniques apporte une preuve à l'appui de l'existence de 3 doubles liaisons (t. I).

La formule de Kékulé, par contre, ne donne pas une explication satisfaisante de la symétrie absolue du noyau benzénique; en effet, si l'on s'en tient à cette formule, les dérivés ortho [1,2] et [1,6] devraient être différents et il devrait exister 4 dérivés disubstitués du benzène, si toutefois l'on n'adopte pas, en même temps que Kékulé, l'hypothèse des oscillations des atomes de carbones benzéniques voisins (A. 162, 86; B. 5, 463; A. 279, 195). Il y aurait peut-être lieu d'admettre que la formation d'un dérivé ortho est toujours accompagnée d'une migration de la double liaison, lorsque les groupements substituants sont fixés sur deux atomes de carbone du noyau unis par une liaison simple, de telle sorte que seul prendrait naissance, le dérivé dans lequel les radicaux substituants se fixent sur les atomes de carbone unis par une double liaison. La facilité particulière avec laquelle les dérivés ortho s'oxydent intégralement par comparaison avec les dérivés méta et para concorde avec cette hypothèse.

Il n'est pas contestable que la possibilité théorique de l'existence de deux modifications, au lieu d'une seule, pour les dérivés disubstitués ortho constitue un point faible de la formule de Kékulé. Il est à remarquer d'autre part que les nombreuses analogies que l'on relève entre les dérivés ortho et para (quinones et dérivés) à l'encontre des dérivés méta ne sont pas suffisamment expliquées par cette formule. Nous l'adopterons toutefois malgré ces restrictions dans le cours de cet ouvrage, de préférence aux autres formules benzéniques, par suite de l'unité de conception qu'elle réalise dans l'étude des dérivés acycliques et cycliques.

Parmi les formules diverses proposées pour le benzène, les plus intéressantes sont dues à Claus (formule diagonale, A), à Ladenburg (formules prismatiques, B₁, B₂, B₃) et à Armstrong et v. Baeyer (formule centrique C):



Les formules A et B ne prévoient pas l'existence de doubles liaisons dans le noyau benzénique normal. L'existence de 9 liaisons simples devrait être mise en évidence par la détermination des volumes spécifiques des dérivés benzéniques et surtout des chaleurs de combustion (Théorie de la chaleur de formation, J. Thomsen, *B.* 13, 1808; 19, 2944). Or, des recherches récentes ont montré que les volumes spécifiques concordent beaucoup mieux avec l'hypothèse des trois doubles liaisons et les conclusions que l'on peut tirer de l'étude des chaleurs de combustion ne semblent pas irréfutables (Brühl, *J. pr. Ch.* [2] 49, 201).

La formule prismatique de Ladenburg « tient compte de toutes les relations statiques du benzène » ainsi que des relations isomériques qui existent entre les dérivés benzéniques. Par contre, elle exclut l'existence de toute double liaison qui semble cependant démontrée par la formation de dérivés d'addition di- et tétrahydrogénés du benzène; elle introduit l'hypothèse d'une disposition spatiale des quatre affinités des atomes de carbone du noyau benzénique qui ne trouve aucune analogie dans la série acyclique et, enfin, d'après son promoteur même « lässt für alle Bildungs- und Zersetzungsweisen der Benzolkörper der Formel von Kékulé den Vorrang » (*B.* 23, 1010).

La formule diagonale de Claus, noyau benzénique hexagonal et liaisons diagonales ou centrales, rend compte, de même que la formule de Kékulé, des différents phénomènes d'isomérisie du benzène et possède, d'autre part, l'avantage de prévoir des dérivés d'addition en position ortho et para en même temps qu'elle admet des doubles liaisons dans les di- et tétrahydrobenzènes (*B.* 20, 1422; *J. pr. Ch.* [2] 49, 505). Par contre, elle institue une disposition spatiale sans analogie des 4 affinités du carbone et une valence centrale caractéristique tout à fait différente des deux valences entrant dans la chaîne fermée.

La formule centrique proposée récemment par Baeyer présente de grandes analogies avec la formule de Claus; toutefois, elle écarte les liaisons centrales et laisse indéterminée la nature des quatre valences du carbone en ne fixant que ce seul point: les forces d'attraction sont dirigées vers le centre (*B.* 23, 1272; 24, 2689; *A.* 269, 145; *B.* 24, R. 728).

Plus récemment, Thiele s'est efforcé d'expliquer de toute autre façon la symétrie du noyau benzénique. En se basant sur les propriétés des substances qui renferment des doubles liaisons voisines, il a émis cette hypothèse que dans les doubles liaisons ordinaires, il subsiste toujours des restes de valences (*valences partielles*) susceptibles, dans le cas de deux liaisons voisines, de se saturer réciproquement. En admettant que les valences partielles des trois liaisons éthyléniques du noyau benzénique se saturent réciproquement de cette façon, les 6 atomes de carbone de ce noyau seront unis par 6 doubles liaisons *inactives* (*A.* 308, 213; 311, 194).

Un certain nombre de formules de constitution attribuées au benzène reposent sur des considérations stéréochimiques, en particulier la formule octaédrique de Thomson (*B.* 19, 2944) et surtout les modèles benzéniques de Sachse (*B.* 21, 2530; *Z. f. physik. Ch.* 11, 214; 23, 2062; comp. également *C.* 1897 II, 545) et de J. Loschmidt (*Wien. Akad. Ber.* 1890, t. 99, II, 20). Exposé des différentes formules de benzène, v. *Ch. Ztg.* (1894) 18, 155. Nouvelles discussions des différentes formules stéréochimiques, v. aussi *B.* 35, 526, 703 et *C.* 1902 II, 350.

Cyclisations benzéniques

Les réactions de cyclisation d'un certain nombre de combinaisons acycliques, qui donnent lieu à la formation du noyau benzénique présentent une importance particulière par ce fait qu'elles relient la série acyclique à la série cyclique; elles doivent, par suite, être étudiées avant les différentes classes de ces composés et dans l'ordre même suivant lequel les composés acycliques utilisés comme point de départ ont été étudiés (1, 1).

1. CH_4 ; le méthane passant à travers un tube maintenu au rouge se transforme en *benzène*.
2. $3\text{CH}\equiv\text{CH}$; l'acétylène se polymérise au rouge en *benzène*.
- 3 a. $3\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_3$; l'allylène se polymérise sous l'influence de SO_3H_2 en [1,3,5]-*triméthylbenzène* ou *mésitylène*.
- 3 b. $3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_3$; le crotonylène se polymérise en *hexaméthylbenzène*.
4. CCl_4 et $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$; le perchlorométhane et le perchloroéthylène fournissent, lorsqu'on les dirige à travers un tube au rouge, le *perchlorobenzène*; comp. également *perbromobenzène* (p. 74).
5. $3\text{CH}=\text{CBr}$; l'acétylène monobromé se polymérise en [1,3,5]-*tribromobenzène*.
6. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$; l'iodeure d'hexyle se combine au chlorure d'iode en fournissant l'*hexachlorobenzène*, au brome en fournissant l'*hexabromobenzène*.
- 7 a. $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CHO}$; le géraniol ou citral conduit, par action du bisulfate de potassium au [1,4]-*isopropyltoluène* ou *cymène*.
- 7 b. $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$; le produit de condensation de la méthyléthylacroléine avec l'acétone fournit le *pseudocumène*.
- 7 c. $(\text{C}_6\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$; le produit de condensation de 2 molécules d'aldéhyde isovalérique avec 1 molécule d'acétone, fournit le *disopropyltoluène* (B. 28, R. 608).
- 8 a. $3\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$; l'acétone se polymérise sous l'influence de SO_3H_2 en [2,3,5]-*triméthylbenzène* ou *mésitylène*.
- 8 b. $3\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$; la méthyléthylcétone fournit le [1,3,5]-*triéthylbenzène*.
- 8 c. $3\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; la méthyl-n-propylcétone fournit le [1,3,5]-*tri-n-propylbenzène*.
9. 6CO ; l'oxyde de carbone se combine à chaud au potassium en donnant naissance à l'*hexaoxybenzène potassé*.
10. $3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$; le chlorure de butyryle se condense sous l'influence de Al_2Cl_6 en *triéthylphloroglucine*.
11. $3\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$; l'acide propiolique se polymérise à la lumière solaire en *acide benzène*-[1,3,5]-*tricarbonique* ou *acide trimésique*.
12. $3\text{NO}_2\text{CH}(\text{CHO})_2$; l'aldéhyde nitromalonique conduit, par décomposition de son sel de sodium, au *trinitrobenzène* symétrique.
13. $\text{NO}_2\cdot\text{CH}(\text{CHO})_2$ et $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$; l'aldéhyde nitromalonique et l'acétone fournissent le *p-nitrophénol* (B. 28, 2597; C. 1899 II, 609).

14. $3\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}=\text{CHOH}$; l'oxyméthylène-acétone ou formylacétone se condense facilement en [1,3,5]-triacétylbenzène $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COCH}_3)_3$.

15 a. $2\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$; le diacétyl se condense sous l'influence des alcalis en donnant naissance à la p-xyloquinone ou [2,5]-diméthylquinone.

15b. $2\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$; l'acétylpropionyle donne naissance à la duroquinone ou tétraméthylquinone.

16. $3\text{CH}(\text{OH})=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; l'éther oxyméthylène-acétique ou éther formylacétique et son produit de condensation dimoléculaire, l'acide coumalique, se condensent en fournissant les éthers de l'acide benzène-[1,3,5]-tricarbonique ou acide trimésique; ce même acide prend également naissance par action du zinc sur un mélange d'éthers formique et chloracétique (C. 1898 II, 472).

17. $4\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$; l'acide pyruvique se condense, lorsqu'on le chauffe avec une solution de soude en donnant naissance, par élimination d'acide oxalique et d'eau, à l'acide méthylidihydrotrimésique, qui perd facilement CO_2 et de l'hydrogène en se transformant en acide uvitique.

18. $2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; l'acide β -formylpropionique fournit l'acide téréphthalique ou acide p-benzénédicarbonique.

19. $2\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHNa}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; l'éther acétylacétique sodé se combine au chloroforme CHCl_3 , en donnant naissance à l'éther oxyvitique ou éther oxyméthylisophthalique qui se forme, d'autre part, directement par action de l'alcoolate de sodium sur l'éther méthénylbisacétylacétique $\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{COCH}_3 \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{COCH}_3 \end{array}$.

20. $2\text{ROCOCH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{COOR}$; 2 molécules d'éther glutaconique se combinent sous l'influence de l'éthylate de sodium avec élimination d'1 molécule d'alcool et d'éther acétique en conduisant à l'éther 4-oxyisophthalique (B. 37, 2117).

21. $\text{CH}_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$; l'acide déhydracétique fournit l'orcine ou 3,5-dioxytoluène.

22. $2\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; l'éther acétone-oxalique se condense en éther oxytoluénique.

23 a. $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{COOR})_2$; le produit de condensation de l'éther malonique avec la méthyléthylacroléine fournit sous l'action de l'alcoolate de sodium l'acide oxymésitylénique.

23 b. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{COOR})_2$; l'éther citralidène-malonique conduit à l'acide 3-isoaményl-4-méthylsalicylique.

L'acide mellique ou acide benzènehexacarbonique $\text{C}_6(\text{CO}_2\text{H})_6$ se forme par oxydation du charbon de bois ou du graphite; il est toutefois douteux que cette réaction constitue une véritable synthèse; il est plus vraisemblable d'admettre qu'il s'agit simplement de la transformation d'une molécule carbonée en C_{12} .

En résumé, on peut déduire des faits que nous venons d'exposer les conclusions suivantes :

1. Un certain nombre de combinaisons saturées telles que le méthane (1) et le tétrachlorométhane (4) subissent, sous l'influence de la chaleur, des

condensations pyrogénées donnant naissance au noyau benzénique. De nombreux dérivés benzéniques tels que le benzène et les méthylbenzènes, les amino- et oxybenzènes simples se distinguent par leur extrême stabilité à haute température (v. goudron de houille, p. 57).

2. Certaines combinaisons acycliques fournissent, par perchloruration, du perchlorobenzène : l'iodure d'hexyle (6) en particulier se transforme très facilement en perchloro- et perbromo-benzène. 3. Un grand nombre de dérivés acétyléniques acycliques qui renferment un groupe de deux atomes de carbone unis par une triple liaison se polymérisent par condensation de trois molécules avec formation de dérivés benzéniques, la polymérisation de l'acétylène en benzène (2) étant la plus difficile. Le bromacétylène se polymérise, par contre, beaucoup plus facilement (5). L'allylène (3a) et le crotonylène (3b) se polymérisent sous l'influence de l'acide sulfurique, l'acide propiolique (11) sous l'influence de la lumière solaire, en fournissant des dérivés aromatiques.

Les autres combinaisons acycliques citées précédemment et susceptibles de donner lieu à des condensations aromatiques renferment du carbone et de l'oxygène unis par une double liaison ; un grand nombre d'entre elles sont des cétones ou bien renferment le groupement oxyméthylénique. 4. La formation de l'hexaoxybenzène potassé à partir de l'oxyde de carbone et du potassium repose sur une réaction d'addition directe (9). Condensations hydrolytiques : 5. transformation du citral et du géranial et d'autres cétones éthyléniques à poids moléculaire élevé en cymène, pseudocumène et diisopropyltoluène (7a, b, c) et condensation de l'acide déhydracétique en orcine (20) par élimination de CO_2 ; 6. condensation de l'acétone, des méthyléthyl- et méthyl-n-propylcétones avec formation de [1,3,5]-trialcoylbenzènes (8a, 8b, 8c) ; une réaction analogue s'observe dans la formation de la triéthylphloroglucine à partir du chlorure de butyryle par élimination de 3HCl (10) ; il en est de même de la condensation de deux molécules d'acide β -formylpropionique qui conduit, par élimination d'eau et d'hydrogène, à l'acide téréphtalique (18). 7. Les condensations de l'aldéhyde nitromalonique et des combinaisons oxyméthyléniques (12, 13, 14, 16) peuvent être rapprochées des précédentes ; il en est de même de la cyclisation 8. des α -dicétones (15a, 15b) avec formation de quinones, 9. de l'acide acétone-oxalique avec formation d'acide oxytoluïque (22) et, enfin, 10. de la condensation du chloroforme avec l'éther acétylacétique sodé qui fournit comme produit intermédiaire de l'éther méthénylbisacétylacétique, puis l'éther oxyuvitique (19). 11. La production d'acides salicyliques homologues par action de l'éthylate de sodium sur les éthers alkénylidénemaloniques (23a, 23b) repose sur une condensation acétylacétique intramoléculaire.

L'éther pyruvique se cyclise d'une façon caractéristique avec formation d'acide méthyldihydrotrimesique ou uvitique (17), par élimination d'acide oxalique.

A ces cyclisations benzéniques se rattachent encore un certain nombre d'autres réactions qui conduisent à des combinaisons aromatiques voisines des dérivés benzéniques proprement dits. Nous citerons en particulier les réactions suivantes :

1. L'éther malonique sodé se condense avec formation d'éther phloroglucinedicarbonique qui résulte également de la condensation de l'éther malonique avec l'éther acétonedicarbonique (B. 29, R. 1117) ; l'éther acétonedicarbonique sodé se condense, d'autre part, avec formation d'éther dioxyphényl-dicarboxyacétique (comp. B. 31, 2014, C. 1897 II.

741); tous ces composés sont vraisemblablement des dérivés de l'hexahydrobenzène.

L'éther acétonedicarbonique sodé donne également naissance, par action de l'iode, aux éthers hydroquinonetétracarboniques (*B.* 30, 2569), et se condense avec les éthers éthoxyméthylène-acétylacétique et éthoxyméthylène-malonique en conduisant respectivement à l'éther oxytrimésique et à l'éther résorcinetricarbonique (*C.* 1899 II, 1018, 1020).

2. L'éther succinique se condense sous l'influence du sodium avec formation d'éther succinylsuccinique.

3. Les dérivés dicétoniques 1,5 renfermant en fin de chaîne un groupe CO au voisinage d'un groupement CH_3 ou CH_2R , se condensent avec formation d'aldols cycliques de la série hexaméthylénique qui se transforment facilement par élimination d' H_2O en dérivés céto-tétrahydrobenzéniques. L'éther méthylènebisacétylacétique ou α,γ -diacétylglutarique donne ainsi naissance à l'éther méthylcyclobutanonedicarbonique. De la même façon, l'éther γ -acétylbutyrique $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ se condense sous l'influence de l'éthylate de sodium en donnant naissance à la dihydrorésorcine, susceptible de se dédoubler inversement en acide γ -acétylbutyrique (v. ouverture du noyau benzénique).

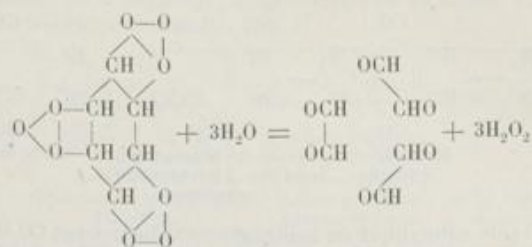
Un certain nombre d'autres méthodes de synthèse des combinaisons hydroaromatiques ont été indiquées p. 5 et 6.

Ouverture du noyau benzénique.

Comme on l'a précédemment fait ressortir, les dérivés du benzène se distinguent en général par la stabilité de leur noyau. Pour ouvrir la chaîne benzénique, on a, par suite, recours à des réactifs spéciaux qui détruisent intégralement ou partiellement les doubles liaisons du noyau benzénique. L'ouverture de la chaîne cyclique est toujours précédée de la formation intermédiaire de produits hydroaromatiques que l'on ne peut généralement pas isoler. Dans certains cas, on obtient des produits de dédoublement qui renferment encore dans leur molécule les 6 atomes de carbone du noyau sous forme de chaîne ouverte; le plus souvent, on observe la formation de produits de destruction plus profonde; dans quelques cas on obtient des combinaisons pentacarbo-cycliques qui ont pris naissance à partir d' α -dicétones hexacarbo-cycliques.

Ce sont les phénols, les aminophénols, les quinones, les oxyquinones et les acides phénolcarboniques qui se prêtent le plus facilement à l'ouverture de la chaîne cyclique.

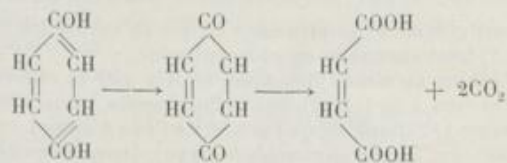
1. **Ouverture du noyau par oxydation ménagée.** — Tandis que les agents d'oxydation énergiques oxydent le noyau benzénique en acide carbonique, acide formique et acide oxalique, l'ozone, par contre, permet de réaliser un dédoublement intégral et fort simple du benzène. Trois molécules d'ozone se fixent sur les trois doubles liaisons du noyau benzénique avec formation d'ozobenzène ou triozone benzénique $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_9$, qui, sous l'action de l'eau, se décompose en trois molécules de glyoxal (Harries) :



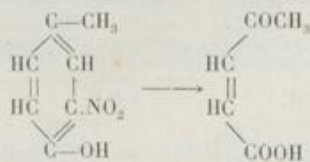
Ce dédoublement constitue une preuve importante à l'appui de la formule de Kékulé. Les hydrocarbures benzéniques se comportent exactement de la même façon que le benzène.

La pyrocatechine ou [1,2]-dioxybenzène $\text{C}_6\text{H}_4[1,2](\text{OH})_2$ et l'acide protocatechique ou acide [3,4]-dioxybenzoïque $\text{CO}_2\text{H}[1]\text{C}_6\text{H}_3[3,4](\text{OH})_2$ sont oxydés par l'acide nitreux en acide dioxytartrique (Kékulé).

L'hydroquinone ou [1,4]-dioxybenzène et la quinone à laquelle elle donne facilement naissance par oxydation se dédoublent sous l'influence du peroxyde d'argent en acide maléique et CO_2 (R. Kempf) :

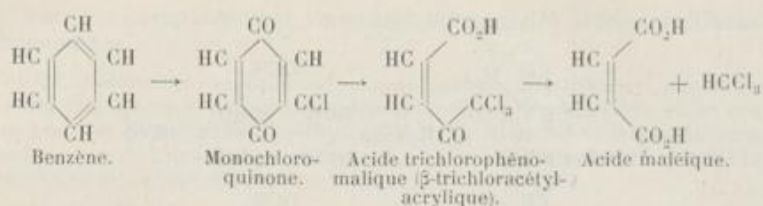


Le permanganate de potassium en solution étendue oxyde le phénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ en acide mésotartrique (Döbner). Il est vraisemblable que dans ce cas il se forme intermédiairement de la quinone, puis de l'acide maléique qui s'oxyde enfin dans ces conditions en acide mésotartrique (t. I). Le tert. butylphénol $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}$ et le tert. amylphénol $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{C}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}$ donnent respectivement naissance à l'acide triméthyl- et éthyldiméthyl-pyruvique (R. Anschütz et G. Rauff). L'o-nitro-p-crésol s'oxyde sous l'influence de l'acide sulfurique fumant en donnant naissance à l'acide β -acétylacrylique (G. Schultz et O. Löw)



2. Ouverture du noyau par chloruration et oxydation simultanées. —

Le benzène, oxydé par le chlorate de potassium et l'acide sulfurique, se transforme, avec production intermédiaire de quinone chlorée, en acide trichlorophénomalique ou acide β -trichloracétylacrylique (v. t. I), que l'eau de baryte dédouble en chloroforme et acide maléique (Kékulé et Strecker) :



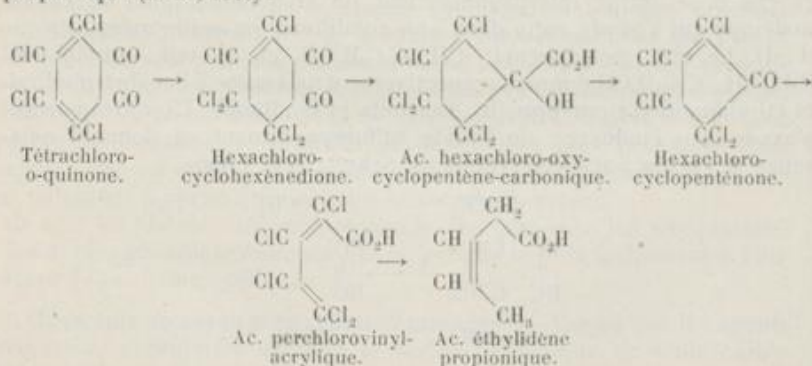
Le phénol, l'acide salicylique ou acide ortho-oxybenzoïque $\text{CO}_2\text{H}[1]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{OH}$ et l'acide gallique $\text{CO}_2\text{H}[1]\text{C}_6\text{H}_2[2,3,4](\text{OH})_3$, fournissent sous l'influence du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique, l'acide trichloropyruvique ou acide isotrichloroglycérique $\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{CO}_2\text{H}$ (v. t. I).

L'acide picrique ou $[1]\text{OH}[2,4,6]$ -trinitrophénol fournit par action du chlorure de chaux la chloropicrine (v. t. I) et par action du brome et d'un lait de chaux la bromopicrine (v. t. I).

Zincke a indiqué un certain nombre de méthodes de dédoublement du noyau benzénique particulièrement intéressantes; elles reposent sur la formation intermédiaire de chlorocétone cyclohexéniques et cyclohexyléniques à partir de certains composés aromatiques.

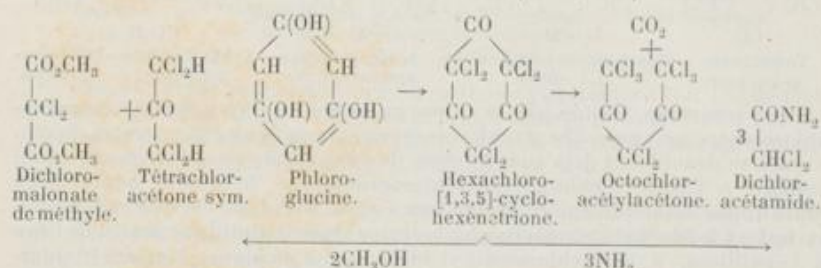
Nous prendrons comme exemples dans ce qui va suivre les trois dioxybenzènes et le [1,3,5]-trioxybenzène ou phloroglucine.

1. La pyrocatechine ou o-dioxybenzène, traitée par le chlore, donne naissance en premier lieu à la tétrachloro-orthoquinone, puis ultérieurement à l'hexachlorohexène-1, 2-dione. Sous l'action de l'eau à chaud, ce dernier composé s'isomérisé en acide hexachloro-oxycyclopentène-carbonique que l'acide chromique oxyde en hexachlorocyclopenténone. L'hexachlorocyclopenténone se dédouble sous l'influence de la soude en acide perchlorovinylacrylique qui donne lui-même naissance par réduction à l'acide éthylidène-propionique (B. 27, 3364) :



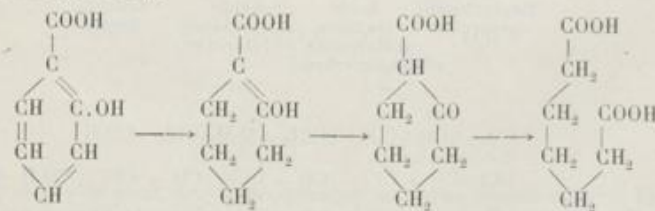
2. Le dédoublement de l'hydroquinone est plus simple encore. Par action du chlore sur l'hydroquinone ou la quinone ou par action du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique sur le phénol, on obtient facilement la tétrachloro-paraquinone (chloranile), puis par fixation de chlore, l'hexachlorocyclohexène-1,4-dione que la potasse alcoolique dédouble en acide perchloracrylaïque. Ce dernier composé et l'hexachlorocyclohexène-1,4-

4. La phloroglucine ou [1,3,5]-trioxybenzène se comporte d'une manière analogue à la résorcine et se transforme par action du chlore en hexachloro-[1,3,5]-cyclohexénone. Le chlore, en présence d'eau, décompose cette tricétone en octochloracétylacétone, tandis que l'alcool méthylique la transforme en dichloromalonate de méthyle et tétrachloracétone sym., et l'ammoniaque en trois molécules de dichloracétamide (B. 23, 1706).



Les quatre exemples précédents mettent en évidence les relations qui existent entre le groupe CO et le groupe CCl₂ d'un chlorure cétonique. Zincke avait tout d'abord étudié ces réactions dans la série naphthalénique en les appliquant, en particulier, au dédoublement du noyau naphthalénique et à la transformation des dérivés du naphthalène en dérivés de l'indène ; ce n'est qu'ultérieurement qu'il les étendit aux phénols précédemment cités et à d'autres combinaisons aromatiques. Hantzsch réalisa de la même façon le dédoublement du phénol sous l'influence du chlore en solution alcaline et sa transformation en dérivés du cyclopentène (B. 22, 1238).

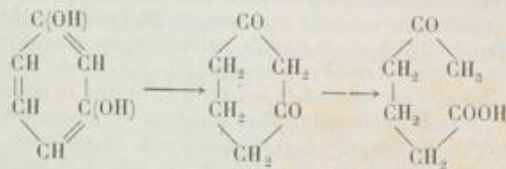
3. Ouverture du noyau par réduction en milieu alcalin. — Ce dédoublement peut être réalisé dans le cas d'un certain nombre de composés. I. Les acides o-phénolcarboniques se réduisent facilement en solution dans l'alcool amylique par le sodium. Il se forme vraisemblablement comme produits intermédiaires dans cette réaction des acides tétrahydrogénés et leurs produits de transposition : les acides o-cétoniques hydroaromatiques. Ces derniers se transforment par fixation d'eau en acides piméliques ; l'acide salicylique fournit presque quantitativement l'acide n-pimélique, les acides o-, m- et p-crésotiques conduisent de la même manière à trois acides méthylpiméliques isomères (Einhorn et Willstätter, B. 28, R. 744) :



Les acides naphthalène-o-oxycarboniques (v. rupture du noyau naphthalénique) donnent lieu aux mêmes réactions et avec la même facilité.

II. La résorcine se réduit en dihydrorésorcine qui, par oxydation per-

manganique, conduit à l'acide n-glutarique (Merling, A. 278, 32); la dihydrorésorcine, chauffée plusieurs heures à 150-160° avec une solution concentrée de baryte, fixe H₂O en se transformant en acide γ-acétylbutyrique (Vorländer, B. 28, 2348):



Cette réaction est d'ailleurs réversible (v. p. 50).

1. Carbures aromatiques monocycliques.

Benzène, benzine, phène, benzol C₆H₆, F. + 5,4°, E₇₀₀ 80°,4; c'est le carbure fondamental de tous les composés aromatiques. Il prend naissance dans la distillation sèche des houilles et se trouve par suite dans le goudron de houille, à côté d'un autre corps doué de propriétés physiques presque identiques, le thiophène C₄H₂S (v. ce nom) et d'un grand nombre d'autres combinaisons. On obtient du benzène pur par distillation de l'acide benzoïque ou des acides benzène polycarboniques sur de la chaux. Synthétiquement, le benzène prend naissance lorsqu'on chauffe l'acétylène à haute température (Berthelot, 1870).

On extrait le benzène du goudron de houille par distillation fractionnée; on le sépare du thiophène, dont on reconnaît facilement la présence à l'aide de la réaction de l'indophénine ou de la phénanthrènequinone (v. thiophène), par agitation répétée avec une petite quantité d'acide sulfurique concentré, par action du chlorure d'aluminium ou chauffage avec du chlorure de soufre ou, enfin, par action de la formaldéhyde ou de l'anhydride phtalique (B. 29, H. 1000, 1152; C. 1902 II, 737; 1909 II, 666). On le purifie par cristallisation dans un mélange réfrigérant et par simple essorage.

Historique (B. 23, 1271). Le benzène a été découvert en 1825 par Faraday dans le gaz d'éclairage comprimé et obtenu en 1834 par Mitscherlich par distillation de l'acide benzoïque sur de la chaux vive; enfin, en 1845, A.-W. Hofmann en reconnut la présence dans le goudron de houille.

Propriétés physiques. — Le benzène est un liquide mobile, doué d'une odeur éthérée; D₄ 0,899, D₂₀ 0,8799. Il brûle avec une flamme éclairante, est miscible à l'alcool absolu et à l'éther et dissout très facilement les résines et les graisses ainsi qu'un grand nombre de combinaisons organiques dont plusieurs cristallisent avec une ou plusieurs molécules de benzène de cristallisation (v. triphénylméthane). Le soufre, l'iode et le phosphore sont également solubles dans le benzène.

Propriétés chimiques. — 1. Lorsqu'on fait passer du benzène à travers un tube au rouge, il se transforme, en partie, par élimination d'hydrogène, en diphenyle C₆H₄, C₆H₂, diphenylbenzènes C₆H₄(C₆H₅)₂, etc., d'autre part, il se

dédouble en acétylène. 2. Le benzène est remarquablement stable vis-à-vis des agents d'oxydation; toutefois, oxydé par MnO_2 et SO_3H_2 , il fournit une petite quantité d'acide benzoïque, résultant probablement de l'oxydation du diphenyle intermédiairement formé (A. 221, 234) et d'acide o-phthalique; le peroxyde d'argent en présence d'acide nitrique ou le sulfate de manganèse l'oxydent en quinone (v. ce nom) (B. 38, 3963; C. 1908 I, 74). Le benzène, sous l'action de ClO_2K et de l'acide sulfurique, se transforme par ouverture de la chaîne en acide trichlorophénomatique ou acide β -trichloroacétylacrylique (p. 51). Lorsqu'on soumet le benzène à l'action prolongée de l'ozone, on obtient une masse blanche amorphe, l'ozobenzène, composé extrêmement explosif répondant à la formule $C_6H_4O_8$, que l'eau décompose lentement en le transformant en glyoxal (B. 37, 3431; v. p. 50). 3. Chauffé avec H_2 à 260-280°, le benzène s'isomérisé en grande partie en méthylcyclopentane (p. 16); par contre, lorsqu'on fait passer un mélange de benzène et d'hydrogène sur du nickel réduit et maintenu à 180-200°, il se forme de l'hexahydrobenzène (C. 1901 I, 817). 4. Le chlore et le brome agissent à la fois en substituant le benzène et, par addition, en se fixant sur sa molécule (p. 68); action de $ClOH$ et Cl_2O , v. C. 1900 I, 849. 5. L'acide nitrique le transforme en nitrobenzène $C_6H_5NO_2$. 6. L'acide sulfurique le transforme en acide benzènesulfonique $C_6H_5SO_3H$. Ces deux derniers composés sont préparés industriellement en quantités considérables. L'action des alcoylhalogènes en présence du chlorure d'aluminium permet d'introduire les radicaux alcoyles dans la molécule du benzène (v. mode de formation 4 des carbures benzéniques, p. 58). 7° Les aldéhydes se combinent au benzène en présence d'acide sulfurique en donnant naissance à des carbures aromatiques plus condensés (v. diphenylméthane et -éthane).

Goudron de houille.

La distillation sèche de la houille donne naissance, à côté du benzène, à un grand nombre de ses homologues supérieurs et, d'autre part, à de nombreux carbures aromatiques condensés: le naphthalène $C_{10}H_8$, l'acénaphthène $C_{12}H_{10}$, le fluorène $C_{13}H_{10}$, l'anthracène et le phénanthrène $C_{14}H_{10}$, le fluoranthrène $C_{15}H_{12}$, le pyrène $C_{16}H_{10}$, le chrysène $C_{18}H_{12}$ etc... Tous ces produits se trouvent contenus dans le goudron de houille qui constitue un sous-produit de fabrication du gaz d'éclairage et du coke et est obtenu en quantités considérables. En dehors des produits volatils et du goudron, la distillation de la houille fournit également de l'eau ammoniacale, tandis que le coke reste dans les cornues et peut être ultérieurement utilisé comme combustible plus riche en carbone que la houille.

Le développement extraordinairement rapide de la chimie aromatique est dû en grande partie à l'extrême abondance des carbures fondamentaux extraits du goudron de houille. En effet, tandis que les paraffines par suite de leurs propriétés mêmes ne sont pas susceptibles d'être pratiquement utilisées pour la synthèse des composés acycliques, les carbures aromatiques constituent au contraire une matière première formant par leur activité remarquable la base systématique et pratique de la chimie des substances aromatiques. Le goudron de houille qui renferme ces carbures est la source inépuisable utilisée pour la préparation d'une multitude de combinaisons aromatiques qui, soit comme matières colorantes ou odo-

rantes, soit comme médicaments ont reçu les utilisations les plus nombreuses et les plus variées.

Extraction des carbures aromatiques du goudron de houille. — Le goudron de houille qui, à côté des carbures aromatiques, renferme encore des carbures acycliques, du thiophène et ses dérivés méthylés, des phénols, des bases pyridiques et d'autres combinaisons, est fractionné d'abord par distillation en trois ou quatre portions :

- 1° Huile légère (3-5 p. 100), plus légère que l'eau, E. jusqu'à 150°.
- 2° Huile moyenne (8-10 p. 100), presque aussi lourde que l'eau, E. 150-210°.
- 3° Huile lourde (8-10 p. 100), plus lourde que l'eau, E. 210-270°.
- 4° Huile à anthracène (huile verte) (16-20 p. 100), colorée en vert, E. 270-400°.
- 5° Résidu : brai (env. 60 p. 100).

La seule de ces fractions qui présente de l'intérêt au point de vue des carbures benzéniques est l'huile légère que l'on débarrasse des résines, des carbures éthyléniques et des bases pyridiques, etc., par un simple lavage à l'acide sulfurique, et des phénols par un lavage à la soude caustique. On soumet ensuite les produits obtenus à une distillation fractionnée minutieuse dans des appareils à colonnes.

Le goudron de houille renferme, à côté du benzène, un certain nombre d'autres carbures benzéniques, le toluène ou méthylbenzène, les trois xylènes isomères ou diméthylbenzènes, l'éthylbenzène ainsi que le vinylbenzène ou styrène, les trois triméthylbenzènes isomères : mésitylène, pseudocumène et hémimellitène, le n-propylbenzène, les trois éthyltoluènes isomères, enfin, le durol ou sym. tétraméthylbenzène. Les carbures aromatiques se rencontrent, en outre, en quantités considérables dans le goudron de lignites; les goudrons de bois, de schistes et les pétroles n'en renferment, par contre, que de très faibles quantités.

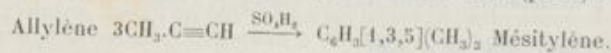
La plus grande partie du benzène et du toluène est actuellement extraite des gaz qui se dégagent des fours à coke; ces gaz renferment en effet 42 grammes par mc. de ces carbures que l'on peut extraire en lavant les portions volatiles dans des laveurs spéciaux avec les huiles lourdes provenant de la distillation du goudron de houille.

On peut rapprocher la formation des carbures aromatiques dans la distillation sèche de la houille de leur synthèse à partir des composés saturés tels que le méthane, l'alcool, l'éther, etc., qui se transforment en produits cycliques avec départ d'hydrogène lorsqu'on les dirige à travers des tubes maintenus au rouge (v. B. 29, 2691). On donne, par suite, à ces réactions le nom de *synthèses ou condensations pyrogénées*: l'acétylène et l'allylène y jouent un rôle prépondérant. De même que le benzène se forme à partir de l'acétylène, de même l'acétylène et l'allylène conduisent au toluène, le benzène et l'acétylène au naphthalène, etc. (A. 139, 281; B. 10, 853; 11, 1213; 18, 3032; 19, 2513; 20, 660). Des condensations analogues peuvent se produire dans la distillation de la houille, par suite du contact des produits volatils résultant de cette distillation avec les parois des cornues portées à une très haute température. Toutefois il faut tenir compte à ce point de vue de la nature de la matière première employée (B. 28, 488).

Carbures benzéniques homologues, alcoylbenzènes C_nH_{2n-6} .

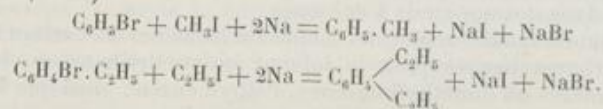
Parmi les méthodes générales de formation des carbures homologues du benzène dont un certain nombre se rencontrent, comme nous l'avons indiqué précédemment, dans le goudron de houille, nous citerons en premier lieu les réactions de cyclisation (t. I).

1. Nous avons montré à plusieurs reprises comment les différents trialcoylbenzènes symétriques se forment par polymérisation des alcoylacétylènes, sous l'influence de l'acide sulfurique, par un processus analogue à celui qui permet de passer de l'acétylène au benzène (p. 47).



On peut également, au lieu de partir des alcoylacétylènes, condenser les cétones : acétone, éthylméthylcétone (p. 47), à l'aide de SO_3H_2 .

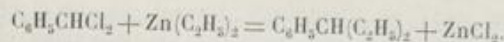
2. Fittig découvrit en 1864 une réaction beaucoup plus générale : action du sodium sur un mélange de carbures benzéniques bromés et de bromures ou d'iodures alcooliques en solution étherée (*A.* 129, 369; 131, 303; *B.* 21, 3185) :



Cette réaction n'est d'ailleurs qu'une généralisation de la méthode de Würtz (t. I) : synthèse des carbures saturés par action du sodium sur les alcoylhalogènes.

L'addition de quelques gouttes d'éther acétique facilite la réaction qui se poursuit avec une régularité d'autant plus grande que le poids moléculaire de l'iodure alcoolique est plus élevé.

3. On peut, par une réaction analogue à celle qui donne naissance au tétraméthylméthane par action du zinc-méthyle sur le chloracétol (t. I), préparer synthétiquement l'isopropylbenzène et un des amylbenzènes par action respective du zinc-méthyle et du zinc-éthyle sur le chlorure de benzylidène (*B.* 13, 43).

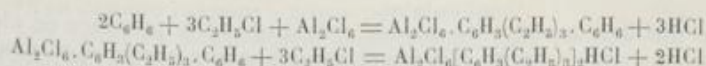


4. Friedel et Crafts ont indiqué, en 1877, une méthode de synthèse dite synthèse au chlorure d'aluminium qui, bien que limitée à la série cyclique, est cependant susceptible d'une utilisation très générale : elle repose sur la condensation des alcoylhalogènes avec les carbures benzéniques en présence de chlorure d'aluminium.

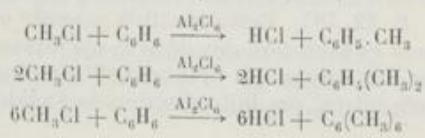
Dans un petit nombre de cas, les carbures éthyléniques en présence d'acide chlorhydrique réagissent de la même façon que les alcoylhalogènes (*C.* 1907 II, 366).

Le chlorure de zinc et surtout le perchlorure de fer se comportent comme le chlorure d'aluminium (v. Nencki, *B.* 32, 2414), qui, d'autre part, peut dans certains cas être remplacé par un mélange de sublimé et de copeaux d'alumi-

nium (v. B. 35, 868). Les alcoylhalogènes donnent vraisemblablement naissance à des dérivés organométalliques qui réagissent à leur tour sur les carbures (C. 1900 I, 756; B. 33, 815). On a pu, dans quelques cas, parvenir à isoler les composés intermédiaires. Il semble, d'après cela, que la réaction entre le benzène, le chlorure d'éthyle et le chlorure d'aluminium puisse être représentée de la façon suivante :

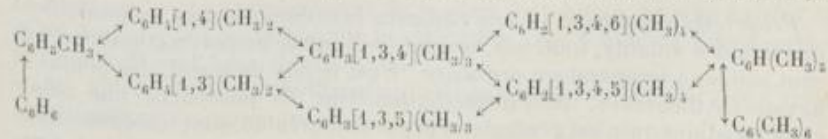


Ce chlorhydrate se décompose, sous l'influence de la chaleur, en triéthylbenzène, acide chlorhydrique et combinaison $Al_2Cl_6 \cdot C_6H_5(C_2H_5)_2$, qui, sous l'action de l'acide chlorhydrique, peut transformer une nouvelle molécule de benzène en triéthylbenzène, de telle sorte qu'une quantité minime de chlorure d'aluminium suffit à alcoyler une quantité considérable de benzène. La combinaison $Al_2Cl_6 \cdot C_6H_5(C_2H_5)_2$ se décompose au contact de l'eau en $Al(OH)_3$, HCl et triéthylbenzène (*J. pr. Ch.* [2] 72, 57). On parvient ainsi à substituer tous les atomes d'hydrogène du benzène par des groupements méthyle ou éthyle (B. 14, 2624; 16, 1745). CS_2 utilisé comme agent de dilution facilite parfois la réaction (A. 235, 207; comp. B. 29, 2884) :



Un très grand nombre de dérivés halogénés réagissent de la même façon sur les carbures benzéniques, par exemple le chloroforme (v. triphénylméthane) et les chlorures d'acides (v. benzophénone et acétophénone). L'oxyde d'éthyle réagit également, en présence de chlorure d'aluminium, sur les carbures benzéniques avec formation de polyéthylbenzènes (C. 1899 II, 755).

Réactions de dédoublement. — 5. Le chlorure d'aluminium peut être utilisé aussi bien au dédoublement des alcoylbenzènes qu'à leur synthèse. C'est ainsi, par exemple, que les chaînes latérales des polyalcoylbenzènes sont éliminées sous forme de chlorures d'alcoyles lorsqu'on traite ces composés par le chlorure d'aluminium ou que l'on dirige un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans leur mélange avec Al_2Cl_6 (A. 235, 177). Lorsqu'on se place dans des conditions bien déterminées, on parvient, par action du chlorure d'aluminium, à faire émigrer les chaînes latérales d'une molécule d'un carbure sur une autre molécule de ce même carbure. Il existe dans ce cas, aussi bien dans la synthèse que dans le dédoublement sous l'influence du chlorure d'aluminium, des positions favorisées où viennent se fixer les groupes alcoyles : le schéma suivant le fait facilement comprendre (Anschütz et Immendorff, B. 48, 657) :



D'un autre côté, les butyl-, amyl-benzènes, etc... subissent sous l'influence du chlorure d'aluminium une isomérisation des radicaux alcoyliques (C. 1899 I, 776).

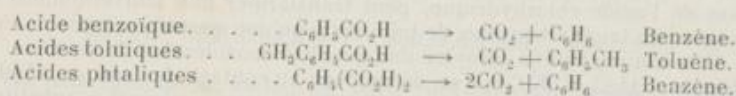
ologues
l'avons
en pre-
ts tri-
oylacé-
nalogue
denser
I.
action
de bro-
9; 131,
ode de
sur les
qui se
culaire
u tétra-
réparer
on res-
lidène
nthèse
a série
e; elle
benzé-
l'acide
7. 1907
omme
l dans
alumi-



Le brome réagit en présence de chlorure d'aluminium sur les polyalcoylbenzènes en éliminant la plus longue chaîne latérale et en conduisant à des produits de dédoublement bromés (C. 1899 I, 32).

6. De la même façon que le chlorure d'aluminium, l'acide sulfurique concentré réagit à la fois comme agent de synthèse et de dédoublement (v. durol, p. 66).

7. La distillation sèche des acides aromatiques en présence de chaux ou de chaux sodée donne également naissance aux carbures correspondants; l'addition de limaille de fer facilite les échanges calorifiques. L'élimination de tous les carboxyles contenus dans la molécule de ces acides conduit aux carbures fondamentaux :



8, 9 et 10. Substitution par l'hydrogène de radicaux inorganiques contenus dans les dérivés des carbures aromatiques :

8. Action de l'alcool ou d'une solution alcaline d'oxyde stanneux sur les dérivés diazoïques (B. 22, 587). Cette réaction possède un intérêt spécial en ce qui concerne la constitution des dérivés cycliques. Les diazoïques s'obtiennent à partir des amines qui prennent elles-mêmes naissance par réduction des dérivés nitrés, produits d'action de l'acide nitrique sur les carbures.

9. Action de la vapeur d'eau à 180° sur les acides sulfoniques (v. ce nom) en présence d'acide sulfurique, d'acide chlorhydrique concentré ou d'acide phosphorique.

10. Action de la poudre de zinc (Baeyer, A. 140, 295) ou de HI et du phosphore à chaud sur les dérivés oxygénés tels que les phénols et les cétones; il est intéressant de remarquer que tandis que la benzophénone $C_6H_5.CO.C_6H_5$, par exemple, est facilement réduite, l'éther oxyde diphenylique $C_6H_5.O.C_6H_5$ est, au contraire, stable vis-à-vis des agents de réduction. La réduction des cétones s'effectue avec une facilité toute particulière lorsqu'on dirige le mélange de leurs vapeurs et d'hydrogène sur du nickel réduit en poudre fine et maintenu à 190-195° (C. 1905 I, 29).

11. Un certain nombre de carbures benzéniques, par exemple les propyl- et isopropylbenzènes etc. . . . peuvent être obtenus par hydrogénation des carbures non saturés éthyléniques correspondants, $C_6H_5CH:CHCH_3$, $C_6H_5C(CH_3):CH_2$, sous l'influence de l'alcool et du sodium (B. 36, 621, 1628, 1632; 37, 1721).

Propriétés physiques. — Les carbures benzéniques sont généralement des liquides volatils; toutefois, un certain nombre de polyméthylbenzènes sont solides à température ordinaire: c'est le cas du durol, des penta- et hexaméthylbenzènes, de l'hexaéthylbenzène. Ils possèdent une odeur caractéristique qui n'est généralement pas désagréable, sont insolubles dans l'eau, mais se dissolvent par contre dans l'alcool et l'éther. Ce sont d'excellents dissolvants pour un grand nombre de combinaisons organiques, qui sont d'ailleurs reprécipitées de leurs solutions par l'éther de pétrole.

Propriétés chimiques. — 1. Les carbures benzéniques, de même que le benzène, se transforment sous l'action des agents de réduction appropriés en carbures hydrocycliques correspondants, en particulier lorsqu'on dirige un mélange de leurs vapeurs et d'hydrogène sur du nickel réduit; l'acide iodhydrique condense, en outre, le carbure à noyau hexatomique primitif en carbure isomère à noyau pentatomique.

2. Les carbures benzéniques donnent lieu, sous l'action des agents d'oxydation, à des réactions très intéressantes. L'acide nitrique étendu, le mélange chromique, le permanganate ou le ferricyanure de potassium oxydent les chaînes latérales des carbures benzéniques homologues en les transformant en groupes carboxyles correspondants. Le nombre des carboxyles qui prennent naissance et leur position relative dans le noyau benzénique fournissent de précieuses indications sur le nombre et la position relative des radicaux alcooliques contenus dans le carbure primitif. L'oxydation ménagée, par exemple l'oxydation permanganique des carbures renfermant des chaînes latérales un peu longues, conduit à des produits intermédiaires; l'oxydation s'effectue, dans ce cas, suivant les mêmes règles que pour les combinaisons acycliques (v. acides aromatiques).

3. Le chlore et le brome substituent à froid en présence de certains catalyseurs les atomes d'hydrogène du noyau benzénique; à chaud, au contraire, la substitution a lieu dans les chaînes latérales (v. toluène et p. 69).

4. L'acide nitrique concentré conduit aux dérivés nitrés.

5. L'acide sulfurique concentré et chaud dissout les carbures benzéniques en donnant naissance aux acides sulfoniques qui, inversement, sont susceptibles de régénérer les carbures primitifs (v. mode de formation 9). Cette réaction permet de séparer les carbures benzéniques des carbures saturés acycliques et constitue, d'autre part, une véritable méthode de purification.

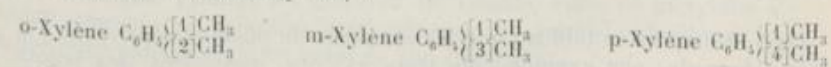
6. L'ozone réagit sur les carbures benzéniques homologues comme sur le benzène lui-même en donnant naissance à des triozonides explosifs que l'eau dédouble avec formation d'aldéhydes acycliques (A. 343, 369).

7. Les carbures benzéniques soumis à l'action du chlorure de chromyle CrO_2Cl_2 fournissent des combinaisons conduisant par hydratation à des aldéhydes et des cétones aromatiques (v. ces noms).

8. Le toluène ou les xylènes chauffés avec du soufre fournissent respectivement du stilbène $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$ et des méthylstilbènes ou leurs produits de transformation (C. 1903 I, 502).

Isomérisie. — Le premier terme de la série, le toluène, ne peut exister et n'est connu que sous une seule modification: les 6 atomes d'hydrogène du benzène sont équivalents (p. 34).

Le xylène ou diméthylbenzène est susceptible d'exister sous trois modifications isomères (p. 34):



L'éthylbenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ est isomère des trois xylènes.

On peut concevoir 8 isomères répondant à la formule C_9H_{12} : tous sont connus : 1) 3 triméthylbenzènes, 2) 3 éthylméthylbenzènes, 3) 2 propylbenzènes : les n-propyl- et isopropylbenzène.

L'isomérisie de ces différents composés est due à la position, au nombre, à l'homologie ou, enfin, à l'isomérisie des chaînes latérales qui substituent les atomes d'hydrogène du benzène.

Constitution. — La réaction de Würtz-Fittig (p. 58) présente en ce qui concerne la constitution des carbures benzéniques un intérêt particulier; elle ne semble entraîner, au moins dans l'état actuel de nos connaissances, aucune migration atomique intramoléculaire et il résulte de là que les groupes alcoyles conservent la place occupée primitivement par l'atome d'halogène. D'autre part, l'action des agents d'oxydation permet également de se rendre compte du nombre et de la position des chaînes latérales (v. ci-dessus). Le tableau suivant renferme les alcoylbenzènes les plus importants :

| NOMS | FORMULE | F. | E. | D. |
|---|--------------------------------------|------|--------|-----------------|
| Toluène. | $C_6H_5CH_3$ | — | 110°,3 | 0,8708 (13,14°) |
| Xylènes. | $C_6H_4(CH_3)_2$ | — | — | — |
| o-Xylène | — | -28° | 142° | 0,8932 (0°) |
| m-Xylène, isoxylène | — | -54° | 139° | 0,8812 (0°) |
| p-Xylène | — | +15° | 138° | 0,8801 (0°) |
| Ethylbenzène | $C_6H_5CH_2CH_3$ | — | 136° | 0,8832 (0°) |
| Triméthylbenzènes | $C_6H_3(CH_3)_3$ | — | — | — |
| [1,2,3] = Hémimellitène | — | — | 175° | — |
| [1,2,4] = Pseudocumène | — | — | 170° | — |
| [1,3,5] = Mésitylène | — | — | 164°,5 | 0,8694 (9,84°) |
| Méthylethylbenzène | $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ | — | — | — |
| o- ou [1,2] | — | — | 159° | 0,8731 (16°) |
| m- ou [1,3] | — | — | 159° | 0,8690 (20°) |
| p- ou [1,4] | — | — | 162° | 0,8652 (21°) |
| n-Propylbenzène | $C_6H_5CH_2CH_2CH_3$ | — | 158°,5 | 0,8810 (0°) |
| Isopropylbenzène, cumène | $C_6H_5CH(CH_3)_2$ | — | 153° | 0,8798 (0°) |
| Tétraméthylbenzènes | $C_6H_2(CH_3)_4$ | — | — | — |
| [1,2,3,4] = Prehnitol | — | -4° | 204° | — |
| [1,2,3,5] = Isodurof | — | — | 196° | 0,8961 (0/4°) |
| [1,2,4,5] = Durof | — | 79° | 190° | — |
| Méthylisopropylbenzènes. | $C_6H_4(CH_3)[CH(CH_3)_2]$ | — | — | — |
| [1,2] | — | — | 175° | 0,8723 (0°) |
| [1,3] | — | — | 175° | 0,8582 (18°) |
| [1,4] = Cymène | — | — | 175° | 0,865 |
| Pentaméthylbenzène | $C_6H(CH_3)_5$ | 53° | 230° | — |
| Hexaméthylbenzène | $C_6(CH_3)_6$ | 164° | 264° | — |
| Penta-éthylbenzène | $C_6H(C_2H_5)_5$ | — | 277° | 0,8985 (19°) |
| Hexa-éthylbenzène. | $C_2(C_2H_5)_6$ | 129° | 298° | — |

On voit d'après ce tableau que les isomères de position répondant à la même formule, par exemple les trois xylènes, possèdent des points d'ébullition voisins. Dans le cas des diméthylbenzènes, l'isomère ortho

possède le point d'ébullition le plus élevé, puis ensuite l'isomère méta et enfin l'isomère para qui, par contre, possède le point de fusion le plus élevé. L'un des tétraméthylbenzènes, le durol, est solide à température ordinaire; il en est de même des pentaméthyl-, hexaméthyl- et hexaéthylbenzènes.

L'introduction d'un groupement méthyle dans la molécule d'un carbure benzénique élève le point d'ébullition d'environ 24-30°: comp. toluène, xylènes, tri-, tétra-, penta- et hexaméthylbenzènes. L'introduction d'un groupe méthyle dans une chaîne latérale élève le point d'ébullition d'environ 24°: comp. toluène, éthylbenzène, n-propylbenzène.

Toluène $C_6H_5.CH_3$; il prend naissance par distillation sèche du baume de tolu (d'où son nom); on l'extrait du goudron de houille où il se trouve contenu à côté du thiotolène ou méthylthiophène (v. ce nom) et il possède au point de vue industriel une importance comparable à celle du benzène. On l'obtient par les méthodes générales de formation:

1° Condensation de l'iodure de méthyle avec le bromobenzène en présence de sodium.

2° Condensation du chlorure de méthyle avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

3° Action du chlorure d'aluminium sur les polyméthylbenzènes.

4° Distillation en présence de chaux des trois acides toluïques et des acides méthylbenzène polycarboniques, etc.

Par réduction, le toluène donne naissance à l'*hexahydrotoluène*; il s'oxyde sous l'influence de l'acide nitrique étendu ou de l'acide chromique en acide benzoïque, sous l'influence de CrO_2Cl_2 et de l'eau ou MnO_2 et Ce_2O_3 et de l'acide sulfurique en benzaldéhyde. Par nitration, il donne naissance aux o- et p-nitrotoluènes, par sulfonation, à l'acide p-toluènesulfonique à côté d'une petite quantité d'acide ortho.

L'action du chlore sur le toluène est particulièrement intéressante. A température d'ébullition, ce sont exclusivement les atomes d'hydrogène de la chaîne latérale qui sont substitués: on obtient ainsi successivement les composés suivants:

| | |
|-------------------------|----------------|
| Chlorure de benzyle | $C_6H_5CH_2Cl$ |
| Chlorure de benzylidène | $C_6H_5CHCl_2$ |
| Phénylchloroforme | $C_6H_5CCl_3$ |

A froid, au contraire, le chlore se fixe dans le noyau et l'on obtient les o- et p-chlorotoluènes $C_6H_4Cl.CH_3$. En présence d'iode et de $SbCl_5$, le chlore à température d'ébullition se fixe uniquement dans le noyau (Beilstein et Geitner, A. 139, 311). Par contre, PCl_5 facilite la fixation du chlore dans la chaîne latérale (A. 272, 150). La lumière solaire agit dans le même sens.

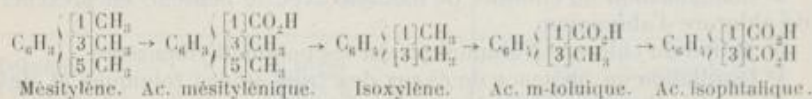
Carbures C_8H_{10} . — L'éthylbenzène est isomère des trois diméthylbenzènes. Des trois xylènes du goudron de houille, l'iso- ou m-xylène s'y trouve contenu en quantité prédominante et possède d'ailleurs une importance considérable au point de vue industriel.

L'acide nitrique étendu oxyde les o- et p-xylènes en acides o- et p-toluiques

puis ultérieurement en acides o- et p-phthaliques. Le méta-xylène est beaucoup plus stable vis-à-vis des agents d'oxydation. KMnO_4 oxyde les trois xylènes en acides toluïques correspondants, puis en acides phthaliques. Les o- et m-xylènes se dissolvent dans l'acide sulfurique ordinaire en se transformant en acides xylènesulfoniques, que l'on peut séparer par l'intermédiaire de leurs sels et de leurs sulfamides (B. 10, 1013; 14, 2625). Le xylène brut distillé à la vapeur d'eau fournit d'abord le p-xylène.

o-Xylène; on l'obtient également à partir de l'o-bromotoluène par action de CH_3I et du sodium; KMnO_4 l'oxyde en acide phthalique, l'acide chromique le décompose intégralement, comme d'ailleurs un grand nombre de dérivés o-disubstitués, en CO_2 et H_2O .

m-Xylène ou isoxylène. — La formation du m-xylène par distillation de l'acide mésitylénique en présence de chaux vive possède une grande importance théorique. Cette réaction relie en effet le m-xylène au mésitylène dans lequel la position [1,3,5] des trois groupements méthyle a été démontrée. Il résulte de là que les acides toluïque et phthalique provenant de l'oxydation du m-xylène possèdent leurs chaînes latérales en position 1,3 (p. 42).



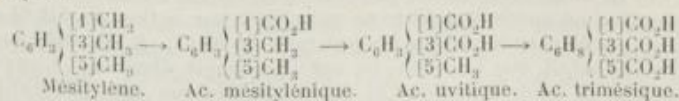
p-Xylène; il se forme encore par distillation du camphre en présence de ZnCl_2 et, d'autre part, par action de CH_3I et de Na sur le p-bromotoluène ou sur le p-dibromobenzène (B. 10, 1355). Sous l'influence de l'acide nitrique étendu, il s'oxyde d'abord en acide p-toluïque puis en acide téréphthalique que fournit immédiatement l'oxydation chromique. Il se dissout dans l'acide sulfurique fumant en donnant naissance à un acide sulfurique bien cristallisé.

Ethylbenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$; il est contenu dans le goudron de houille (B. 24, 1955) et se forme par action du bromure d'éthyle et du sodium sur le bromobenzène ou du bromure d'éthyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium (B. 22, 2662) ou enfin par hydrogénation du styrène $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH=CH}_2$. L'oxydation par l'acide nitrique étendu ou par l'acide chromique le transforme en acide benzoïque; par action de CrO_2Cl_2 , il donne naissance à l'aldéhyde phénylacétique $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.CHO}$.

Carbures C_9H_{12} . — Les différents cas d'isomérisie des 8 carbures répondant à cette formule: 3 triméthylbenzènes, 3 méthyl-éthylbenzènes et 2 propylbenzènes ont été précédemment indiqués (p. 62). Leurs constantes physiques se trouvent réunies dans le tableau de la page 62.

Mésitylène, triméthylbenzène symétrique; on le rencontre dans le goudron de houille ainsi que dans certaines fractions de distillation du pétrole (C. 1901 I, 1002); il prend, d'autre part, naissance, comme on l'a déjà vu, par action de l'acide sulfurique concentré sur l'acétone (Kane, 1837) ou sur l'allylène (p. 47; B. 29, 958, 2884). La démonstration de la symétrie de structure du mésitylène (p. 42) est d'une importance capitale en ce qui concerne la détermination de la position des groupements substituants dans les dérivés du benzène. L'acide nitrique étendu oxyde le mésity-

lène en acide mésitylénique, acide mésidinique ou acide uvitique et acide trimésique :



L'ozone se fixe sur le mésitylène en fournissant un triozone qui l'eau dédouble avec formation de méthylglyoxal (A. 343, 370).

Pseudocumène, [1,3,4]-triméthylbenzène; on le rencontre également dans le goudron de houille. On le sépare du mésitylène en le transformant en acide sulfonique correspondant, extrêmement peu soluble et d'où on peut le régénérer facilement (B. 9, 258; p. 60). Il prend naissance d'autre part à partir du bromo-p-xylène et du 4-bromo-m-xylène, ce qui fixe sa constitution.

Hémimellithène, [1,2,3]-triméthylbenzène; contenu dans le goudron de houille (B. 42, 3603), il se forme à partir de l'acide isodurylique $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2\text{H}$ et par action de CH_3I et de Na sur le 2-bromo-m-xylène.

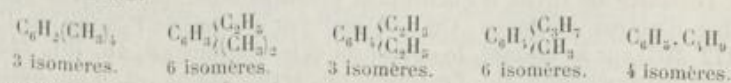
Les trois *éthyltoluènes* s'obtiennent par action des éthylhalogènes et du sodium sur les bromotoluènes correspondants (B. 42, 3613).

p-Ethyltoluène, F. 162°; on l'obtient par réduction du p-méthylstyrolène ou de la p-crésylcétone (B. 28, 2648; 36, 4637).

n-Propylbenzène; il se forme par action du bromure ou de l'iodure de n-propyle sur le bromobenzène en présence de sodium, par action du zinc-éthyle sur le chlorure de benzyle, par condensation du benzène avec le bromure de n-propyle en présence de Al_2Cl_6 à -2° (B. 24, 768) et par hydrogénation du propénylbenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCH}_3$ à l'aide de Na et d'alcool (B. 36, 622). On le rencontre enfin dans le goudron de houille.

Isopropylbenzène, cumène $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; on l'a tout d'abord obtenu par distillation de l'acide cuminique $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ en présence de chaux. Il se forme synthétiquement par action de $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ sur le chlorure de benzylidène et par condensation du benzène avec le bromure ou le chlorure d'isopropyle en présence de Al_2Cl_6 . Le bromure de n-propyle jouissant de la propriété de s'isomériser sous l'influence de Al_2Cl_6 à chaud en bromure d'isopropyle, on peut employer à la synthèse de l'isopropylbenzène le bromure de n-propyle aussi bien que le bromure d'isopropyle à condition que la condensation s'effectue à chaud (v. ci-dessus). L'hydrogénation de l'isopropénylbenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ sous l'influence de Na et de l'alcool constitue un des meilleurs procédés de préparation synthétique du cumène (B. 35, 2640). Dans l'organisme animal le cumène s'oxyde en propylphénol (B. 47, 2351).

Carbures $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$; la théorie permet de prévoir 22 isomères répondant à cette formule.



a) Tétraméthylbenzènes $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$; les trois isomères prévus par la théorie sont connus.

Durol = [1,2,4,5]- ou *s-tétraméthylbenzène*; il est contenu dans le goudron de houille (B. 18, 3034) et se forme par action de CH_3I et de Na sur le 6-bromopseudocumène ou sur le 4,6-dibromo-*m*-xylène, par action de CH_3Cl sur le toluène ou sur le pseudocumène en présence de Al_2Cl_6 (B. 35, 868), ou enfin par action de Al_2Cl_6 sur le penta- ou sur l'hexaméthylbenzène. L'oxydation le transforme en acide durylique et acide cumidinique $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, ce qui démontre sa constitution symétrique (B. 41, 31). L'acide sulfurique concentré transforme le durol en hexaméthylbenzène et en acides sulfoniques correspondant au prehnitol, au pseudocumène et à l'isoxylène, que l'on parvient à séparer par l'intermédiaire de leurs amides. Le pentaméthyl- et le pentaéthylbenzène se comportent d'une manière analogue.

Isodurol = [1,2,3,5]- ou *as-tétraméthylbenzène*; il se forme par action de Na et de CH_3I (B. 27, 3441) sur le bromomésitylène, ce qui fixe sa constitution; on l'obtient également par action de ZnCl_2 ou de l'iode sur le camphre (B. 16, 2259). L'oxydation le transforme en acide 3-isodurylique (B. 45, 1853) et ultérieurement en acide mellophanique.

Prehnitol = [1,2,3,4]- ou *v-tétraméthylbenzène*; il se forme par action de CH_3I et de Na sur le 2-bromopseudocumène et sur le 2,4-dibromo-*m*-xylène (B. 21, 2821). L'oxydation le transforme en acide prehnitylique $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ (B. 19, 1214) et acide prehnitique $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$.

b) Diméthyléthylbenzènes : [1,2,4]- E. 189°, [1,3,4]- E. 184° et [1,4,3]- E. 185°; ils se forment par action de ZnCl_2 ou de l'iode sur le camphre ou par hydrogénation des diméthylvinylbenzènes correspondants (B. 23, 988, 2349; 36, 1637); [1,3,5]- E. 185°, action de SO_3H_2 sur un mélange d'acétone et de méthyléthylcétone (B. 18, 666; 25, 1533).

c) Les 3 diéthylbenzènes s'oxydent d'abord en acides éthylbenzoïques, puis en acides phtaliques. *p*-Diéthylbenzène, E. 183°; on l'obtient également par hydrogénation du *p*-éthylstyrène (B. 36, 1633).

d) Méthyl-*n*-propylbenzènes; *o*- E. 181°, *m*- E. 177°, *p*- E. 183°; ils prennent naissance par action de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ et de Na sur les *o*-, *m*-, et *p*-bromotoluènes (B. 24, 443, 1649; 29, B. 417).

e) Méthyl-isopropylbenzènes; le terme le plus important de ces carbures est l'isomère para, connu sous le nom de cymène. Le *m*-méthylisopropylbenzène se rencontre dans les huiles légères de résine (A. 240, 10). Il prend, en outre, naissance lorsqu'on chauffe la fenone (v. ce nom) avec de l'anhydride phosphorique (A. 275, 157). L'*o*-méthylisopropylbenzène s'obtient par action de l'iode de méthyle sur l'*o*-bromocumène en présence de Na (B. 34, 1950).

Cymène = [1,4]-*méthylisopropylbenzène* (v. tableau, p. 62); on le rencontre, à côté d'aldéhyde cuminique, dans l'essence romaine de cumin extraite des semences de *Cuminum Cyminum*, dans l'essence extraite des graines de cigüe *Cicuta virosa*, dans l'essence de *Ptychotis ajowan*, dans l'essence de thym, d'*Eucalyptus globulus* ainsi que dans un grand nombre d'autres essences. On l'obtient par action de P_2S_5 ou de P_2O_5 (A. 172, 307) sur le thymol, le carvacrol et le camphre (B. 16, 791, 2259), par déshydrogénation de l'essence de térébenthine et d'un certain nombre de terpènes sous l'influence de SO_3H_2 ou de l'iode. Les deux modes de formation du cymène : action de la poudre de zinc sur l'alcool

cuminique à l'ébullition et à partir du citral (p. 47) sont particulièrement intéressants. Synthétiquement, le cymène prend naissance par action de CH_3I sur le p-bromisopropylbenzène en présence de Na, ce qui fixe sa constitution (Widman, *B.* 24, 439, 970, 1362). Le cymène possède une odeur agréable. Parmi ses dérivés, l'un des plus caractéristiques est le cymènesulfonate de baryum, cristallisant en feuillets brillants et répondant à la formule $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$.

L'acide nitrique étendu et le mélange chromique oxydent le cymène en acides paratoluique et téréphthalique; par contre, dans l'organisme animal ou bien lorsqu'on l'agite au contact de l'air avec une solution de soude, il s'oxyde en acide cuminique. KMnO_4 l'oxyde en acide p-oxyisopropylbenzoïque $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$. L'acide nitrique concentré le transforme en p-tolylméthylcétone (*B.* 19, 588; 20, 373).

f) Butylbenzènes : n-Butylbenzène, E. 180°. Isobutylbenzène, E. 167°. Sec-Butylbenzène, E. 174°; il se forme aussi par hydrogénation du sec. buténylbenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3$ (*C.* 1900 I, 591; *B.* 35, 2642). Tert-Butylbenzène, E. 167°. Ce dernier carbure n'est pas attaqué par le brome à froid à la lumière solaire (*B.* 23, 2412; 27, 1610).

Homologues supérieurs du toluène. — Nous citerons en particulier les carbures suivants :

Carbures $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$. Pentaméthylbenzène (v. tableau p. 62); il se forme à côté d'hexaméthylbenzène par condensation de CH_3Cl avec le toluène, le xylène ou le mésitylène en présence de Al_2Cl_6 (*B.* 20, 896). Action de SO_3H_2 concentré sur le pentaméthylbenzène, v. durol (p. 66).

[1,3,5]-Diéthylméthylbenzène, E. 200°, action de l'acide sulfurique sur un mélange d'acétone et de méthyléthylcétone. [1,2,4,5]-Triméthyléthylbenzène, éthylpseudocumène, E. 207° (*B.* 25, 1530; 36, 1641). Ethylmésitylène, E. 208° (*B.* 29, 2459; 36, 1642). [1,3]-Méthyl-tert-butylbenzène, E. 185-187°; il se rencontre dans l'essence de térébenthine, produit de distillation de la résine de pin, et se forme par condensation du toluène avec le bromure d'isobutyle en présence de Al_2Cl_6 . Son dérivé trinitré constitue le musc artificiel (*B.* 27, 1606). Le p-tert-butyltoluène isomère, E. 190°, se forme par action de l'acide sulfurique fumant sur un mélange de toluène et d'alcool isobutylique (*C.* 1898 I, 450). Amylbenzènes, v. *C.* 1899 I, 776; *B.* 35, 2644.

Carbures $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$. — Hexaméthylbenzène (v. tableau p. 62); il se forme par polymérisation du crotonylène sous l'influence de SO_3H_2 ou en chauffant le chlorhydrate de xylidine avec de l'alcool méthylique à 300°; autres modes de formation, v. durol et pentaméthylbenzène. Il est insoluble dans l'acide sulfurique et, par suite, ne donne pas d'acide sulfonique. Le permanganate de potassium l'oxyde en acide benzène-hexacarbonique $\text{C}_6(\text{CO}_2\text{H})_6$ ou acide mellique.

p-Di-n-propylbenzène, E. 219°, à partir du p-dibromobenzène, et p-n-propylisopropylbenzène, E. 212°, à partir du chlorure de cumyle $\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ et de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; ils fournissent tous deux par oxydation nitrique l'acide n-propylbenzoïque, isomère de l'acide cuminique. Propylmésitylène, E. 221° (*B.* 29, 2459), isobutylmésitylène, E. 228°, isoamylmésitylène, E. 241°; on les obtient par réduction des acylmésitylènes correspondants (*B.* 37, 1715). [1,3,5]-Triéthyl-

benzène, E. 218°; cyclisation de l'éthylméthylecétone par action de l'acide sulfurique. Le chlorure d'éthyle se condense avec le benzène en présence de Al_2Cl_6 en donnant à la fois naissance aux triéthylbenzènes sym. et asym.; ce dernier, E. 218°, se sépare de son isomère grâce à la stabilité remarquable de son acide sulfonique vis-à-vis de l'acide phosphorique; on peut, d'autre part, l'obtenir par hydrogénation du diéthylvinylbenzène (*J. pr. Ch.* [2] 65, 394; *B.* 36, 1634). [1,2,3,4]-Tétraéthylbenzène, E. 251°. [1,2,4,5]-Tétraéthylbenzène, F. +43°, E. 250° (*B.* 36, 1635). Pentaéthylbenzène (v. tableau p. 62). Hexaéthylbenzène (v. tableau p. 62), condensation de C_6H_6 avec C_2H_5Br ou l'éther ordinaire (p. 57), en présence de Al_2Cl_6 (*B.* 16, 1745; 21, 2819). Hexylbenzènes, optiquement actifs, $C_6H_5CH_2CH_2CH(CH_3)C_2H_5$, E. 220°, et $C_6H_5CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$, E. 197°, v. *B.* 37, 654, 2308. p-Isopropylhexylbenzène actif $C_6H_5C_2H_4CH_2CH(CH_3)C_2H_5$, E. 265°, v. *B.* 38, 2313. Heptylbenzène $C_6H_5CH(CH_3)CH_2CH_2C(CH_3)_2$, v. *B.* 35, 2645. Tert. p-Butyléthylbenzène, E. 209° à partir de la p-butylacétophénone (*C.* 1905, I, 29). Tert.-p-Dibutylbenzène, F. 76°, E. 236° (*C.* 1904 II, 1112).

La méthode de Würtz-Fittig permet, d'autre part, d'obtenir à partir du bromobenzène et du bromotoluène les mono- et dialcylbenzènes suivants qui renferment une chaîne latérale plus longue : n-Octylbenzène, E. 262°. Cétylbenzène, $C_6H_5C_{16}H_{33}$, F. 27°, E.₁₅ 230°. o-Méthylcétylbenzène, F. 8-9°, E.₁₅ 239°. m-Méthylcétylbenzène, F. 10-12°, E.₁₅ 237°. p-Méthylcétylbenzène, F. 27°, E.₁₅ 240°. Octodécylbenzène, F. 36°, E.₁₅ 249° (*B.* 21, 3182).

2. Dérivés halogénés des carbures benzéniques.

A. Dérivés de substitution halogénés du benzène.

Le benzène, carbure triéthylénique cyclique fixe à la lumière solaire 6 atomes de chlore ou de brome en se transformant en hexachlorure ou hexabromure de benzène, composés qui seront ultérieurement étudiés, au titre de dérivés du cyclohexane, en même temps que l'hexahydrobenzène. Les atomes d'hydrogène du noyau benzénique sont, d'autre part, très facilement substitués par le chlore ou le brome et plus facilement en particulier que dans les carbures saturés acycliques.

Propriétés physiques et chimiques. — Les dérivés halogénés des carbures benzéniques sont tantôt des liquides incolores, tantôt des solides cristallisés également incolores. Ils possèdent une odeur faible qui en général n'est pas désagréable. Insolubles dans l'eau, ils se dissolvent dans les autres dissolvants et distillent sans décomposition. Parmi les dérivés dihalogénés, les dérivés para sont solides à température ordinaire; leur point de fusion est plus élevé, leur point d'ébullition moins élevé que ceux des dérivés ortho ou méta.

Les atomes d'halogène fixés sur le noyau benzénique possèdent une propriété caractéristique : ils sont peu actifs et restent le plus souvent sans action sur les alcalis caustiques (*B.* 18, 333; 20, R. 712), l'ammoniac, le cyanure de potassium, etc. (comp. *alcoylhalogènes acycliques* t. I); par contre, les métaux tels que le magnésium, le sodium et le cuivre réagissent sur les dérivés bromés et iodés des carbures benzéniques en éliminant l'halogène, réaction qui possède une importance considérable dans la synthèse des carbures benzéniques homologues (p. 58). La pipéridine réagit également avec une facilité toute particulière sur les chloro-

bromo- et iodo-benzènes en donnant naissance à la *phénylpipéridine*; de même, les dérivés halogénés du benzène soumis à un chauffage prolongé avec la diméthylamine conduisent finalement à la diméthylaniline (*B.* 21, 2279; *C.* 1898 II, 478; comp. également dérivés nitrohalogénés (*B.* 21, 2279; *C.* 1898 II, 478; comp. également dérivés nitrohalogénés du benzène, p. 82). L'addition de petites quantités de poudre de cuivre ou de sels de cuivre, qui agissent catalytiquement, facilite considérablement l'action de l'ammoniac et des amines (*C.* 1909 I, 475; *B.* 40, 4541). L'amalgame de sodium en solution alcoolique, l'acide iodhydrique (comp. *C.* 1898 II, 422; *J. pr. Ch.* [2], 65, 564) et le phosphore, ainsi que, d'autre part, l'hydrogène en présence de nickel à 270° (*C.* 1904 I, 720), réduisent les dérivés halogénés du benzène à l'état de benzène.

Fluorobenzènes. — Ils prennent naissance par action de l'acide fluorhydrique sur les benzenediazopipéridides (Wallach, *A.* 243, 221) :



Ils se forment également lorsqu'on traite les chlorures, sulfates et fluorures de diazobenzène (v. ces noms) par des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique (*C.* 1898 I, 1224; 1900 I, 445; 1905 I, 4230).

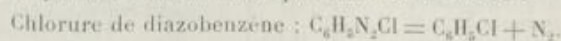
Fluorobenzène C_6H_5F , F. -41,2°, E. 85°, D₂₀ 1,0236; on l'obtient également par action de l'acide chlorhydrique à chaud sur l'acide fluorobenzoïque.

p-Difluorobenzène $C_6H_4(1,4)F_2$, E. 88°, D. 1,11.

Chlorobenzènes. — *Modes de formation.* — 1. Le chlore libre réagit lentement sur le benzène; la réaction est facilitée par l'addition d'iode, de $MoCl_5$, VCl_4 (*C.* 1904 I, 87), $FeCl_3$ (comp. *C.* 1899 II, 287) ou $AlCl_3$; on peut également employer $PbCl_2$, $2NH_4Cl$ comme agent de chloruration (*C.* 1903 I, 283, 370).

2. Le pentachlorure de phosphore ne réagit que difficilement sur l'oxydryle phénolique; la substitution de OH par Cl s'effectue plus facilement dans le cas des nitrophénols.

3. Une méthode de formation particulièrement intéressante des dérivés chlorés du benzène et, en général, des dérivés halogénés aromatiques consiste dans l'emploi des dérivés diazoïques, composés que l'on obtient facilement à partir des amines, produits de réduction des dérivés nitrés. Il ne se produit dans cette réaction aucune migration atomique: le chlore, si l'on a soin d'effectuer la décomposition du diazoïque dans des conditions déterminées, se fixe dans la même position que celle occupée primitivement par la fonction diazoïque, aminée et nitrée :



Il résulte de là que si l'on connaît la constitution de l'un quelconque des dérivés di- ou polysubstitués du benzène prenant part à cette série de réactions, la constitution de tous les autres dérivés se trouve fixée.

Par chloruration du chlorobenzène, on obtient surtout le p-dichlorobenzène et une petite quantité seulement d'o-dichlorobenzène (*B.* 29, R. 648). Le p-dichlorobenzène s'obtient également par action du pentachlorure de phosphore sur la p-quinone (v. ce nom). Par chloruration énergique des o-, m- et p-dichlorobenzènes, on obtient les 1,2,4-trichloro- et 1,2,4,5-tétrachlorobenzènes (*C.* 1903 II, 1528).

| NOMS | FORMULE | F. | E. | D. |
|---|--------------|------|------|------------|
| Monochlorobenzène | C_6H_5Cl | -45° | 132° | 1,428 (0°) |
| [1,2]-(o)-Dichlorobenzène | $C_6H_4Cl_2$ | — | 180° | |
| [1,3]-(m)-Dichlorobenzène | — | — | 172° | |
| [1,4]-(p)-Dichlorobenzène | — | +53° | 172° | |
| [1,2,3]-(v)-Trichlorobenzène | $C_6H_3Cl_3$ | 46° | 218° | |
| [1,2,4]-(as)-Trichlorobenzène | — | 63° | 213° | |
| [1,3,5]-(s)-Trichlorobenzène | — | 54° | 208° | |
| [1,2,3,4]-(v)-Tétrachlorobenzène | $C_6H_2Cl_4$ | 46° | 254° | |
| [1,2,3,5]-(as)-Tétrachlorobenzène | — | 50° | 246° | |
| [1,2,4,5]-(s)-Tétrachlorobenzène | — | 137° | 244° | |
| Pentachlorobenzène | C_6HCl_5 | 86° | 276° | |
| Hexachlorobenzène | C_6Cl_6 | 226° | 326° | |

La façon dont les **dichlorobenzènes** se comportent vis-à-vis des agents de nitration constitue une réaction caractéristique de ces dérivés :

L' *o*-dichlorobenzène fournit le [1,2]-dichloro-4-nitrobenzène, F. 43°
 Le *m*-dichlorobenzène " [1,3]-dichloro-4-nitrobenzène, F. 32°
 Le *p*-dichlorobenzène " [1,4]-dichloro-3-nitrobenzène, F. 55°

Hexachlorobenzène, *chlorure de Julin*; on l'obtient également par chloration énergique d'un grand nombre d'alcoylbenzènes et d'autres dérivés benzéniques (B. 29, 875). Il prend naissance, d'autre part, lorsqu'on dirige des vapeurs de $CHCl_3$ et de C_2Cl_4 à travers un tube maintenu au rouge.

Bromobenzènes. — On les prépare par les mêmes méthodes que les dérivés chlorés, c'est-à-dire : 1. par substitution directe à l'aide des agents de bromuration habituels, en particulier du bromure d'aluminium (B. 10, 971) ou d'un mélange de bromure de soufre et d'acide nitrique (B. 33, 2883; C. 1901 II, 750); 2. à partir des phénols; 3. à partir des dérivés diazoïques (v. ce nom).

| NOMS | FORMULE | F. | F. | D. |
|---|--------------|--------------------|--------|------------------|
| Monobromobenzène | C_6H_5Br | +31° | 155° | 1,517 (0°) |
| [1,2]-(o)-Dibromobenzène | $C_6H_4Br_2$ | +7,8° ¹ | 224° | |
| [1,3]-(m)-Dibromobenzène | — | -6,5° ¹ | 219,4° | |
| [1,4]-(p)-Dibromobenzène | — | 89° | 219° | |
| [1,2,3]-(v)-Tribromobenzène | $C_6H_3Br_3$ | 87° | — | |
| [1,2,4]-(as)-Tribromobenzène | — | 44° | 275° | |
| [1,3,5]-(s)-Tribromobenzène | — | 119° | 278° | |
| [1,2,3,4]-(v)-Tétabromobenzène | $C_6H_2Br_4$ | — | — | |
| [1,2,3,5]-(as)-Tétabromobenzène | — | 98° | 329° | |
| [1,2,4,5]-(s)-Tétabromobenzène | — | 175° | — | (B. 28, 191) |
| Pentabromobenzène | C_6HBr_5 | 160° | — | (C. 1900 I, 809) |
| Hexabromobenzène | C_6Br_6 | >315° | — | |

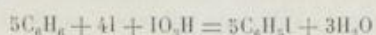
¹ Communication privée de W. Körner.

La bromuration du benzène à chaud fournit surtout le dérivé dibromé para, à côté d'une petite quantité de dérivé ortho (*B.* 10, 1345). De même que pour les dichlorobenzènes, la nitration des dibromobenzènes constitue une réaction caractéristique importante (v. p. 40).

La formation des tribromobenzènes à partir des dibromobenzènes a été utilisée par W. Körner à la démonstration de la constitution de ces deux séries de dérivés (p. 40). L'hexabromobenzène prend également naissance lorsqu'on chauffe CBr_4 à 300°.

Chlorobromobenzènes, v. *C.* 1899 I, 835; II, 959.

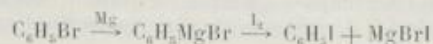
Iodobenzènes. — On les obtient : 1. En chauffant à 200° un mélange de benzène, d'iode et d'acide iodique (Kékulé). La réaction est la suivante (*A.* 437, 461):



2. On peut également traiter le benzène par un mélange d'iodure de soufre (I_2S_2) et d'acide nitrique qui agit, sur ce dernier composé comme dissociant (*B.* 33, 2875; *C.* 1901 II, 750).

3. Le plus souvent, les iodobenzènes s'obtiennent à partir des amines correspondantes par l'intermédiaire des dérivés diazoïques (v. ce nom).

4. Le bromobenzène se transforme en iodobenzène sous l'action successive du magnésium et de l'iode; il se forme d'abord le bromure de phénylmagnésium que l'iode décompose avec production d'iodobenzène (*C.* 1903 I, 318):



| NOMS | FORMULE | F. | E. |
|---|-------------|---------------------|------------------------|
| Iodobenzène | C_6H_5I | - 30° | 188° |
| [1,2]-(o)-Diiodobenzène | $C_6H_4I_2$ | + 27° | 286° |
| [1,3]-(m)-Diiodobenzène | | 40° | 285° |
| [1,4]-(p)-Diiodobenzène | | 129° | 285° |
| [1,2,3]-(v)-Triiodobenzène | $C_6H_3I_3$ | 116° ¹ | |
| [1,2,4]-(as)-Triiodobenzène | | 91,4° ¹ | |
| [1,3,5]-(s)-Triiodobenzène | | 184,4° ¹ | |
| [1,2,3,4]-(v)-Tétraiodobenzène | $C_6H_2I_4$ | 136° ¹ | Comp. |
| [1,2,4,6]-(as)-Tétraiodobenzène | | 148° | <i>B.</i> 34, 3343 |
| [1,2,4,5]-(s)-Tétraiodobenzène | | 254° ¹ | <i>C.</i> 1901 II, 535 |
| Pentaiodobenzène | C_6HI_5 | 172° | |
| Hexaiodobenzène | C_6I_6 | 140-150° | |

¹ Communication privée de W. Körner.

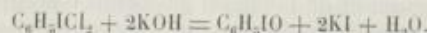
Hexaiodobenzène C_6I_6 . Il se forme par ioduration énergique des acides benzénecarboniques (acide benzoïque, acide téréphtalique) sous l'influence de l'iode et de l'acide sulfurique fumant; aiguilles brun rouge fondant à 140-150° en se décomposant (*B.* 29, 1631).

1,3,5-Triiodo-2-chlorobenzène (C. 1907 I, 632). Bromiodobenzènes, v. B. 29, 1405; C. 1899 II, 371. 1,3,5-Triiodo-2,4,6-tribromobenzène $C_6Br_3I_3$, F. 322° (C. 1898 II, 972).

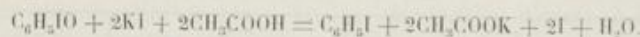
Iodochlorures. Dérivés iodés et iodylés. Bases iodonium. — Les dérivés iodés se transforment par action du chlore ou de substances susceptibles de dégager facilement leur chlore en iodochlorures, par exemple chlorure d'iodobenzène $C_6H_5ICl_2$ (Willgerodt, 1886). Dans ces composés, le chlore se trouve directement uni à l'iode et on peut les envisager comme dérivant du trichlorure d'iode ICl_3 . La formation de ces combinaisons peut être utilisée à la caractérisation des dérivés iodés du benzène.

Les iodochlorures se transforment facilement en dérivés iodés, par exemple C_6H_5IO dont ils peuvent être considérés comme les anhydrides chlorhydriques mixtes. Les dérivés iodés s'oxydent facilement en dérivés iodylés, par exemple $C_6H_5IO_2$. Enfin, ces deux classes de composés, conduisent aux bases iodonium, composés fortement basiques.

Chlorure d'iodobenzène $C_6H_5ICl_2$, aiguilles jaunes; il se forme lorsqu'on dirige un courant de chlore dans une solution chloroformique d'iodobenzène. Sous l'action de la chaleur, il se transforme, par élimination du chlore, en p-iodochlorobenzène (C. 1907 I, 1198; II, 43). Agité avec de l'eau et des alcalis ou d'autres bases, il donne naissance à l'iodosobenzène :

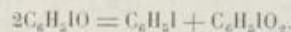


Iodosobenzène C_6H_5IO , composé amorphe, explosant vers 210°; traité par une solution acide de KI, il cède son oxygène en mettant en liberté la quantité correspondante d'iode :



Il jouit de propriétés basiques caractéristiques et donne des sels que l'on peut rattacher à l'hydrate hypothétique $C_6H_5I(OH)_2$, p. ex. $C_6H_5I(OOCCH_3)_2$; $C_6H_5ICl_2$ peut être également envisagé comme un chlorhydrate d'iodosobenzène.

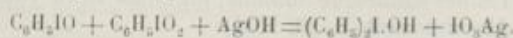
Iodylobenzène $C_6H_5IO_2$; il se forme par action directe de la chaleur ou de l'eau à l'ébullition sur l'iodosobenzène :



On l'obtient également par oxydation de l'iodosobenzène à l'aide d'acide hypochloreux ou par action d'une solution de chlorure de chaux sur le chlorure d'iodobenzène (B. 29, 1567; comp. B. 33, 853). Il se forme enfin par oxydation directe de l'iodobenzène à l'aide de persulfate de potassium et d'acide sulfurique concentré (acide de Caro, B. 33, 533). L'iodylobenzène explose à 227-230° et possède tous les caractères d'un peroxyde.

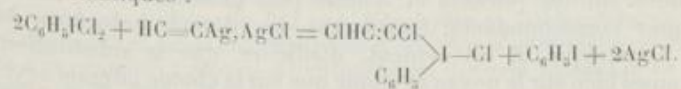
L'iodylobenzène traité par l'acide fluorhydrique concentré fournit le **fluorure d'iodylobenzène** $C_6H_5IOF_2$, qui, sous l'influence de l'eau, régénère l'iodylobenzène (B. 34, 2631).

Hydrate de diphenyliodonium $(C_6H_5)_2IOH$, connu uniquement en solution aqueuse. Il prend naissance par agitation d'un mélange d'iodoso- et d'iodylobenzène avec de l'oxyde d'argent humide :



Son iodure s'obtient par ébullition de l'iodobenzène avec une solution d'iodure de potassium (B. 29, 2008). L'hydrate de diphényliodonium possède une réaction fortement alcaline et fournit des sels : $(C_6H_5)_2I.I$, $(C_6H_5)_2ICl$, $(C_6H_5)_2I.NO_3$, qui se rapprochent des sels de thallium (v. dérivés ammonium et dérivés organométalliques, t. I); le carbonate et le nitrate sont facilement solubles, le chlorure et le bromure forment des précipités blancs. **Iodure de diphényliodonium** $(C_6H_5)_2I.I$, polymère de l'iodobenzène. On l'obtient sous forme d'aiguilles jaunes difficilement solubles dans l'alcool et fondant à 175-176° en fournissant de l'iodobenzène (V. Meyer, B. 27, 1592; 28, R. 80).

Certains sels mixtes d'iodonium acycliques-cycliques prennent naissance par action de la combinaison acétylénique du chlorure d'argent sur les iodo-chlorures aromatiques :

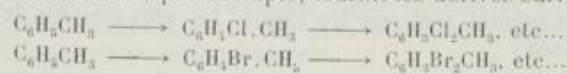


Chlorure de dichlorovinylphényliodonium, F. 174°. Le bromure se décompose vers 162°. La base libre n'est pas stable (A. 369, 132).

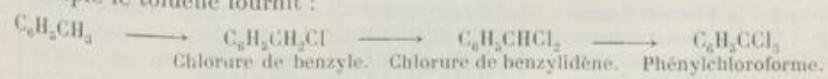
On connaît un grand nombre d'homologues et de dérivés de substitution du chlorure d'iodobenzène, des iodoso- et iodylobenzènes et des hydrates d'iodonium (v. p. ex. C. 1900 I, 761; 1902 II, 1196; B. 34, 3406, 3666; 37, 1301; 39, 269 etc...).

B. — Dérivés halogénés des carbures benzéniques homologues.

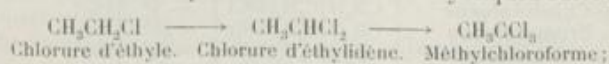
Les atomes d'halogène, chlore ou brome, se fixent presque uniquement dans le noyau des carbures benzéniques homologues lorsqu'on opère dans les mêmes conditions que dans le cas du benzène, c'est-à-dire à froid, en présence d'iode, de $MOCl_2$, VCl_3 , $FeCl_3$, bromure de soufre et acide nitrique (B. 33, 2885) : le toluène, par exemple, fournit les dérivés suivants :



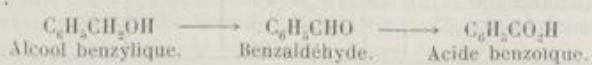
Par contre, si l'on fait réagir le chlore et le brome sur les carbures benzéniques à l'ébullition, la substitution porte presque uniquement sur la chaîne latérale et l'on obtient des dérivés de substitution acycliques; par exemple le toluène fournit :



Ces combinaisons correspondent aux dérivés acycliques suivants :



elles seront étudiées en même temps que les dérivés oxygénés correspondants :



auxquelles elles donnent facilement naissance et qui peuvent inversement servir à leur préparation par action du pentachlorure de phosphore.

74 DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DES CARBURES BENZÉNIQUES HOMOLOGUES

Le chlore et le brome réagissent à la lumière solaire sur les homologues inférieurs de la série en se substituant également, même à froid, dans la chaîne latérale (B. 20, R. 530; comp. B. 35, 868). L'isopropylbenzène se transforme par action du chlore, à température d'ébullition, en p-chloroisopropylbenzène (B. 26, R. 771). PCl_5 attaque également à chaud les groupes alcoyles des carbures benzéniques. D'ailleurs, la présence dans le noyau benzénique d'autres groupes substituants entrave parfois la réaction dans ce cas comme dans beaucoup d'autres (C. 1898 I, 367, 1019).

Les deux autres méthodes qui peuvent être utilisées à la préparation des dérivés halogénés benzéniques : action des dérivés halogénés du phosphore sur les phénols et d'autre part dédoublement des dérivés diazoïques correspondants, fournissent des dérivés halogénés dans le noyau benzénique. Il est évident, d'ailleurs, que la substitution peut porter aussi bien sur le noyau cyclique que sur la chaîne latérale acyclique. Les atomes d'halogènes contenus dans les chaînes latérales des carbures benzéniques sont actifs et peuvent être facilement substitués par des radicaux organiques tandis qu'au contraire les atomes d'halogène du noyau sont beaucoup plus stables. Les dérivés monohalogénés dans le noyau, en particulier les bromoalcoylbenzènes, sont fréquemment utilisés à la synthèse de carbures homologues supérieurs à l'aide de la méthode de Würtz-Fittig (p. 58). L'oxydation des chaînes latérales en groupements carboxyles constitue une réaction d'une extrême importance en ce qui concerne la constitution de ces composés : elle permet, en outre, de déterminer le nombre et la position des atomes d'halogènes contenus dans les chaînes latérales (p. 62).

Sous l'influence de l'amalgame de sodium en solution alcoolique ou de l'acide iodhydrique, les atomes d'halogène sont substitués par des atomes d'hydrogène.

Le tableau suivant renferme les termes les plus simples des toluènes monohalogénés :

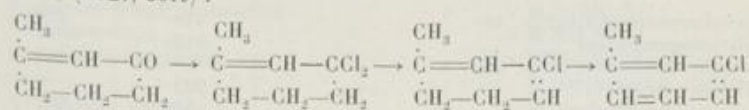
| NOMS | FORMULE | F. | E. |
|-----------------------------|--|------|------------------------|
| [1,2]-, o-Fluorotoluène . . | $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{F}$ | — | 114° (C. 1906 H, 1830) |
| [1,3]-, m-Fluorotoluène . . | $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{F}$ | — | 115° " |
| [1,4]-, p-Fluorotoluène . . | $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{F}$ | — | 116° " |
| [1,2]-, o-Chlorotoluène . . | $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{Cl}$ | -34° | 156° |
| [1,3]-, m-Chlorotoluène . . | $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{Cl}$ | -48° | 150° |
| [1,4]-, p-Chlorotoluène . . | $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{Cl}$ | + 7° | 163° |
| [1,2]-, o-Bromotoluène . . | $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{Br}$ | -26° | 181° |
| [1,3]-, m-Bromotoluène . . | $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{Br}$ | -40° | 183° |
| [1,4]-, p-Bromotoluène . . | $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{Br}$ | +28° | 184° |
| [1,2]-, o-Iodotoluène . . . | $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{I}$ | — | 204° |
| [1,3]-, m-Iodotoluène . . . | $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{I}$ | — | 204° |
| [1,4]-, p-Iodotoluène . . . | $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{I}$ | 35° | 211° |

Les o-, m-, et p-fluorotoluènes se préparent à l'aide des mêmes méthodes que le fluorobenzène. Par chloruration et bromuration du toluène à froid ou en

présence d'iode ou de FeCl_3 , on obtient les dérivés ortho et para correspondants en quantités à peu près équivalentes. On sépare facilement le p-chlorotoluène de l'o-chlorotoluène en le chauffant avec de l'acide sulfurique à 150° , le dérivé o- fournissant un acide sulfonique.

On obtient à l'état de pureté absolue les différents monochloro-, monobromo- et monoiodotoluènes par décomposition des dérivés diazoïques obtenus à partir des trois aminotoluènes ou toluidines (v. ces noms). L'o- et le p-chlorotoluène s'obtiennent facilement à partir des toluidines correspondantes. Le m-bromotoluène se prépare en bromant l'acétyl-p-toluidine et en substituant ensuite le groupe aminé de la m-bromoacétyl-p-toluidine par l'hydrogène.

Le m-chlorotoluène se prépare à partir de la 3-méthyl- Δ^2 -cyclohexénone, produit de cyclisation du méthylènebisacétylacétate d'éthyle : on la transforme tout d'abord par action de PCl_5 en tétrahydro-m-dichlorotoluène qui se dédouble ensuite en acide chlorhydrique et dihydro-m-chlorotoluène. Le brome enlève à ce composé 2 atomes d'hydrogène en donnant naissance au m-chlorotoluène (B. 27, 3019) :



En partant de l'éther éthyldènebisacétylacétique, on obtient le [1,3,5]-chloro-m-xylène (B. 29, 310) ; le [1,3,6]-chlorocymène se forme de la même façon à partir de la menthone ou cétohexahydro-p-cymène (B. 29, 314).

Les dérivés iodés et iodylé correspondant au p-iodotoluène sont connus (B. 26, 358 ; 27, 1903).

La transformation des toluènes halogénés en nitrotoluènes halogénés solides et leur oxydation en acides benzoïques halogénés de constitution connue est caractéristique. L'acide chromique oxyde les toluènes m- et p-halogénés en acides correspondants tandis qu'il détruit complètement les dérivés o-halogénés. Les 3 isomères, même les dérivés o-, s'oxydent en acides correspondants sous l'influence de l'acide nitrique étendu, du permanganate ou du ferricyanure de potassium.

Toluènes dihalogénés dans le noyau. — On peut prévoir l'existence de 6 dichlorotoluènes isomères qui sont tous connus (B. 29, B. 867) ; ils sont isomères du chlorure de benzylidène $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ et des trois chlorures de chlorobenzyle $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$. Produits de chloruration supérieurs du toluène v. C. 1902 II, 1178 ; 1904 II, 1292 etc... Les 6 dibromotoluènes et les 6 diiodotoluènes ont également été préparés (C. 1910 I, 525). Le pentabromotoluène s'obtient par action du brome sur le subéran (p. 25). Les 6 tribromoxylènes isomères sont connus (C. 1906 II, 1831).

Le tableau de la page suivante renferme les principaux dérivés bromés des polyméthylbenzènes.

Il est intéressant de remarquer que l'acide sulfurique concentré se comporte vis-à-vis des atomes de brome de la même manière que vis-à-vis des groupements alcoyles (p. 60) ; c'est ainsi, par exemple, que le monobromodurolo se transforme dans ces conditions en dibromodurolo et durolo (B. 25, 1526).

Un certain nombre de carbures benzéniques iodés se préparent de la même façon que l'iodobenzène par action de l'iodure de soufre en présence d'acide nitrique (comp. B. 33, 2875).

Influence des groupements alcoyles sur la substitution et sur l'élimination de l'iode dans les benzènes iodés, v. J. pr. Ch. [2] 65, 564.

GUES

ologues dans la e trans-propyl-alcoyles zénique comme

aration nés du dérivés dans le n peut clique. rbures ar des ène du dans le utilisés éthode ements ce qui re, de ntenus

e ou de atomes

luènes

1830)

es que ou en

| NOMS | F. | E. |
|---|-------|------|
| [1,2,4]-Bromo-o-xylène | - 2° | 214° |
| [1,3,4]-Bromo-m-xylène | — | 203° |
| [1,4,2]-Bromo-p-xylène | + 9° | 200° |
| Tribromohémimellitène (p. 65) | 245° | — |
| [1,2,4,3]-Monobromopseudocumène (p. 65) | — | 237° |
| [1,2,4,3,6]-Dibromopseudocumène | 64° | 293° |
| Tribromopseudocumène | 224° | — |
| Monobromomésitylène | - 1° | 225° |
| Dibromomésitylène (p. 65) | + 60° | 285° |
| Tribromomésitylène | 224° | — |
| Monobromoprehnitol (p. 66) | - 30° | 265° |
| Dibromoprehnitol | 210° | — |
| Monobromo-isodurol (p. 66) | — | 253° |
| Dibromo-isodurol | 209° | — |
| Monobromodurol (p. 66) | 61° | 262° |
| Dibromodurol | 199° | 317° |
| Bromopentaméthylbenzène | 160° | 289° |

3. Dérivés azotés des carbures benzéniques

dans lesquels le reste azoté est uni au noyau benzénique par l'intermédiaire de l'azote.

On classe ces combinaisons d'après le nombre des atomes d'azote contenus dans les groupements substituants. La première classe renferme les combinaisons dont les restes azotés ne contiennent qu'un seul atome d'azote. A ce groupe appartiennent les dérivés *nitrés*, dérivés fondamentaux de cette série utilisés comme matière première pour la préparation des dérivés azotés des groupes suivants, en particulier des *dérivés aminés* ou *amines phénoliques* : les amines présentent elles-mêmes une importance considérable du fait de leur emploi à la préparation d'un grand nombre de matières colorantes ou de produits pharmaceutiques. Les *dérivés nitrosés* et *β-hydroxylaminés* constituent les termes de passage de l'un à l'autre de ces deux groupes.

La deuxième classe des dérivés azotés comprend les combinaisons dont les restes azotés renferment au moins deux atomes d'azote unis entre eux. Les composés suivants : *nitramines*, *nitroso-β-hydroxylaminés*, *nitrosamines*, *dérivés azoxyques*, *dérivés hydrazoïques* ou *hydrazines*, *dérivés diazoïques* et *azoïques*, renferment une chaîne de deux atomes d'azote. Les *nitrosohydrazines*, les *dérivés diazoaminés*, *diazooxyaminés* et *azoiminés* renferment trois atomes d'azote ; les *diazohydrazines* ou *dérivés*

butyléniques et les tétrazones en contiennent quatre, les dérivés bisdiazooaminés cinq et enfin les bisdiazotétrazones ou octazones, huit.

L'étude de quelques-unes de ces classes de composés a exercé une influence considérable sur la chimie des combinaisons inorganiques de l'azote. Si l'on ramène les 19 groupes de combinaisons azotées aromatiques aux combinaisons azotées inorganiques correspondantes en substituant les restes aromatiques par l'hydrogène, on n'obtient ainsi que 6 composés inorganiques connus, indiqués dans le tableau suivant en caractères gras :

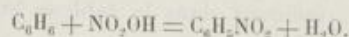
| | |
|---|---|
| 1. Dérivés nitrés | dérivent de H.NO_2 |
| 2. Dérivés nitrosés | » $\text{H.NO}^{(1)}$ |
| 3. Dérivés β -hydroxylaminés | » H.NHOH |
| 4. Dérivés aminés | » H.NH_2 |
| 5. Nitramines | » H.NH.NO_2 |
| 6. Nitroso- β -hydroxylaminés | » H.N(OH).NO |
| 7. Nitrosamines | » H.NH.NO |
| 8. Dérivés diazoïques | » H.N=N.OH ou H.NH.NO ou H.N(OH):N |
| 9. Dérivés azoïques | » H.N=N.H |
| 10. Dérivés azoxyques | » $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H.N} \quad \text{N.H} \end{array}$ |
| 11. Hydrazines | » H.NH.NH_2 |
| 12. Nitrosohydrazines | » H.N(NO).NH_2 |
| 13. Dérivés diazoaminés | » H.N=N.NH_2 |
| 14. Dérivés diazooxyaminés | » H.N=N.NHOH |
| 15. Dérivés diazoiminés | » $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H.N} \quad \text{N} \end{array}$ |
| 16. Diazohydrazines ou dérivés butyléniques | » H.N=N.NH.NH_2 |
| 17. Tétrazones | » H.NH.N=N.NH_2 |
| 18. Dérivés bisdiazooaminés | » H.N=N-NH-N=N.H |
| 19. Bisdiazotétrazones ou octazones | » $\text{H.N:N.NH.N:N.NH.N:NH}$ |

Les trois premiers groupes sont étudiés dans les chapitres suivants. Aux β -hydroxylaminés (3) se rattachent les nitroso- β -hydroxylaminés (6). Viennent ensuite les aminés (4), les nitrosamines (7), les nitramines (5), les diazoïques (8), les diazoaminés (13), les bisdiazooaminés (18), les diazooxyaminés (14) et les azoiminés (15). La série se continue par le groupe des azoxyques (10) et des azoïques (9). En dernier lieu, se rangent les hydrazines (11), les nitrosohydrazines (12), les tétrazones (17), les diazohydrazines ou dérivés butyléniques (16) et les bisdiazotétrazones ou octazones (19). Cette classification, qui n'est pas absolument systématique, est avant tout basée sur les relations génétiques qui unissent les différentes classes de composés qu'elle renferme.

¹ Sur le nitroxyyle HNO , composé hypothétique et la forme hydrate correspondante ou diaxyammoniac HN(OH)_2 , v. Angeli, *Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs*, Stuttgart, 1908.

1. Dérivés nitrés du benzène et des carbures benzéniques homologues.

L'acide nitrique réagit facilement sur le benzène et les alcoylbenzènes qui renferment encore un atome d'hydrogène disponible dans leur noyau en donnant naissance à des dérivés nitrés :



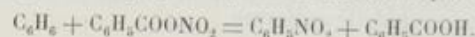
Dans ces combinaisons, toujours plus ou moins colorées en jaune, l'azote du groupement nitré est, comme dans le nitrométhane, uni directement à un atome de carbone : la réduction les transforme en effet en amines correspondantes :



Nous avons vu dans le chapitre précédent que tous les atomes d'hydrogène du benzène peuvent être substitués par le chlore et le brome. Il n'en est pas de même en ce qui concerne l'obtention des dérivés nitrés. Si, en effet, on parvient facilement à fixer sur le noyau les deux premiers groupements nitrés, l'introduction du troisième est déjà beaucoup plus difficile et l'on n'est pas encore arrivé à fixer directement plus de trois NO_2 sur le noyau benzénique.

Au lieu d'acide nitrique, on peut utiliser un mélange plus énergique d'acide nitrique (1 part.) et d'acide sulfurique (2 part.), ce dernier acide agissant comme déshydratant; il se forme généralement dans ce cas des dérivés di- et trinitrés. La nitration est moins profonde lorsqu'on dissout tout d'abord la substance dans le chloroforme ou dans l'acide acétique cristallisable (B. 42, 4151). Les carbures benzéniques se nitrent d'autant plus facilement qu'ils renferment un plus grand nombre de groupements alcoyles. La formation de nitrophénols par nitration des carbures benzéniques s'explique en admettant que l'acide nitrique se fixe sur les doubles liaisons du noyau benzénique et qu'il se produit ensuite une élimination d'acide nitreux et d'eau (B. 24, R. 721; 42, 4152). On doit peut-être attribuer à la formation de composés instables de ce genre l'origine des colorations brun foncé que l'on observe au début de la nitration. Lorsqu'on fait agir l'acide nitrique étendu à chaud sur les carbures benzéniques homologues, le groupement nitré se fixe dans les chaînes latérales acycliques. Les combinaisons qui prennent naissance dans cette réaction seront étudiées ultérieurement en même temps que les alcools correspondants (B. 27, R. 193; C. 1899 I, 4237).

On peut avoir également recours aux nitrates de benzoyle et d'acétyle (v. ce nom), qui, dans certains cas, se sont montrés d'excellents agents de nitration (B. 39, 3798; C. 1907 I, 1025). On évite, en effet, de cette manière, la formation d'eau qui accompagne toujours la nitration par l'acide nitrique :



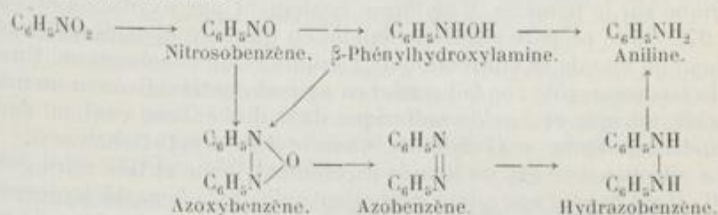
L'action de Al_2Cl_6 sur un mélange de l'hydrocarbure et de nitrate d'éthyle conduit également à des dérivés nitrés (C. 1908 II, 403).

Les amines aromatiques qui se forment par réduction des dérivés nitrés

peuvent inversement régénérer ces derniers par diazotation et action de l'oxyde cuivreux sur les nitrites de diazonium correspondants. L'oxydation directe transforme également les amines en dérivés nitrés : l'aniline, par exemple, fournit du nitrobenzène par action du permanganate de potassium ou de l'acide oxysulfurique (acide de Caro, v. table) ; il se forme comme produit intermédiaire dans cette réaction de la β -phénylhydroxylamine (p. 90) et du nitrosobenzène (p. 87) (B. 32, 1675).

Propriétés physiques et chimiques. — Les dérivés nitrés sont très peu solubles dans l'eau ; ils se dissolvent, par contre, dans l'acide nitrique concentré d'où ils peuvent être reprécipités par l'eau. Ils sont très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable, etc... Les dérivés nitrés fondent généralement plus haut que les dérivés bromés correspondants.

Les dérivés nitrés se distinguent par la facilité avec laquelle ils se réduisent. On obtient comme produits intermédiaires dans leur réduction en amines, les dérivés nitrosés et les β -phénylhydroxylamines (p. 88). Ces deux sortes de composés se condensent, lorsqu'on opère la réduction à l'aide d'agents réducteurs alcalins, sous l'influence de l'alcali, en donnant naissance aux dérivés azoxyques qui se réduisent ultérieurement eux-mêmes en dérivés azoïques et hydrazoïques. Le schéma suivant met ces relations en évidence :



La réduction électrolytique des dérivés nitrés en solution sulfurique conduit, à côté des amines correspondantes, à des aminophénols, résultant de la transposition des β -phénylhydroxylamines instables intermédiairement formées (B. 29, R. 230) ; en solution chlorhydrique, on obtient de la même manière des p-chloranilines (B. 29, 1894 ; C. 4907 I, 463).

Réduction électrolytique des dérivés nitrés, v. aussi C. 4901 I, 105, 149 ; B. 38, 4006 ; A. 355, 175, etc.

Les dérivés nitrés se réduisent très facilement en amines, composés utilisés en quantités considérables à la fabrication des matières colorantes dérivées du goudron de houille, et ce sont, par suite, des produits intermédiaires d'une importance exceptionnelle.

L'oxydation des polynitrobenzènes par le ferricyanure de potassium en solution alcaline les transforme facilement en polynitrophénols. Le nitrobenzène, chauffé avec de la potasse caustique pulvérisée, fournit de l'o-nitrophénol à côté d'azoxybenzène ; le m-nitrotoluène et le m-dinitrobenzène donnent lieu à une réaction analogue et conduisent respectivement au m-nitro-o-crésol et au 2,4-dinitrophénol (B. 32, 3486 ; 34, 2444 ; C. 4901 I, 149).

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique à 200-300°, les groupements nitrés d'un certain nombre de carbures polynitrés sont substitués par le chlore; dans certains cas, cette substitution s'accompagne d'une chloruration plus complète du carbure (*B.* 29, R. 394).

Nitrobenzènes. — Le tableau suivant renferme les points de fusion et d'ébullition des nitrobenzènes les plus importants :

| NOMS | FORMULE | F. | E. |
|--|------------------|--------|------------------------|
| Nitrobenzène | $C_6H_5NO_2$ | +5,72° | 209° (C. 1897 II. 547) |
| [1,2]-, o-Dinitrobenzène | $C_6H_4(NO_2)_2$ | 116° | 319° (773 mm.) |
| [1,3]-, m-Dinitrobenzène | | 90° | 303° (771 mm.) |
| [1,4]-, p-Dinitrobenzène | | 172° | 299° (777 mm.) |
| [1,2,4]-, as-Trinitrobenzène | $C_6H_3(NO_2)_3$ | 57° | |
| [1,3,5]-, s-Trinitrobenzène | | 121° | |
| [1,2,3,5]-Tétranitrobenzène | $C_6H_2(NO_2)_4$ | 116° | |

Nitrobenzène $C_6H_5NO_2$. Le nitrobenzène a été obtenu pour la première fois en 1834 par Mitscherlich (*Pogg. Ann.*, 31, 625) par action de l'acide nitrique sur le benzène. Il se forme également par oxydation de l'aniline (p. 97). On le prépare industriellement en quantité considérable, généralement en vue de la fabrication de l'aniline et de l'azobenzène. On opère de la façon suivante : on fait couler en agitant continuellement un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique dans du benzène contenu dans des cylindres de fonte (v. G. Schultz, *Chemie des Steinkohlentheers*).

Le nitrobenzène est un liquide légèrement jaune et très réfringent, $D_{20} 1,20$; il est doué d'une odeur rappelant celle de la benzaldéhyde (essence d'amandes amères) et possède en solution aqueuse étendue une saveur sucrée (*B.* 27, 4817); il est toxique, en particulier par respiration de ses vapeurs. En dehors de ses emplois dans l'industrie des matières colorantes, on l'utilise également dans l'industrie des parfums, en particulier pour parfumer les savons communs à l'amande amère (*essence de mirbane*). On l'emploie parfois dans les laboratoires comme dissolvant. La réduction du nitrobenzène a été développée au paragraphe précédent (p. 79); le produit le plus important qui se forme dans cette réaction est l'aniline (p. 96). Le nitrobenzène, enfin, est utilisé dans certaines réactions comme agent d'oxydation (v. *rosaniline* et *quinoléine*).

Dinitrobenzènes $C_6H_4(NO_2)_2$. — Lorsqu'on soumet le benzène à une ébullition suffisamment prolongée avec de l'acide nitrique fumant ou qu'on le chauffe quelques instants avec le mélange sulfonitrique, on obtient surtout du m-dinitrobenzène, à côté de dérivés o- et p-, beaucoup plus solubles dans l'alcool (*B.* 7, 1372). Le dérivé méta est employé dans l'industrie des matières colorantes à la préparation de la *m-phénylènediamine*.

Le p-dinitrobenzène s'obtient également par oxydation de la *p-quinone-dioxime* (v. ce nom), l'o-dinitrobenzène se prépare à partir des résidus de pré-

paration du m-dinitrobenzène par dissolution dans le double de leur poids d'acide nitrique bouillant et en versant la solution obtenue dans 5-6 fois son volume d'acide nitrique froid : l'o-dinitrobenzène se précipite immédiatement à l'état cristallisé (B. 26, 266).

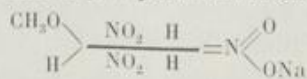
Les dinitrobenzènes sont susceptibles de se réduire partiellement en conduisant à des anilines nitrées (v. ce nom) et relient ainsi les phénylènediamines aux dibromobenzènes et aux acides benzènedicarbo- niques ou acides phtaliques (p. 41).

Ortho-dinitrobenzène ; il cristallise en tables et fournit, par ébullition avec une solution de soude caustique, l'o-nitrophénol, sous l'influence d'une solu- tion alcoolique d'ammoniac à chaud, l'o-nitro-aniline; un certain nombre d'autres dérivés o-dinitrés aromatiques se comportent d'une manière ana- logue.

Méta-dinitrobenzène ; il fournit lorsqu'on le chauffe avec du ferricyanure de potassium et une solution de soude caustique ou avec de la potasse pulvé- risée l'z- ou [1,OH,2,4]-dinitrophénol et le β- ou [1,OH,2,6]-dinitrophénol (v. p. 79). Sous l'action du cyanure de potassium en solution alcoolique, un des groupements NO₂ est substitué par un groupement éthoxyle avec fixation simultanée d'un groupement CN : on obtient le [2]-nitro-[6]-éthoxybenzoni- trile (B. 17, R. 19). Les sulfites alcalins le transforment, par réduction et sulfona- tion simultanées, en acide m-nitraniline-p-sulfonique (B. 29, 2448).

Para-dinitrobenzène, aiguilles incolores. Sous l'influence du chlore ou du brome à 200°, les groupements nitrés des dinitrobenzènes sont intégralement substitués par les halogènes (B. 24, 3749). Lorsqu'on chauffe les dinitrobenzènes avec le méthylate ou l'éthylate de sodium, un des groupements NO₂ est substitué par un groupement mé- thoxyyle ou éthoxyyle (C. 1899 I, 1027).

Trinitrobenzènes. — Le [1,3,5]-s-trinitrobenzène, aiguilles blanches, se forme à partir du m-dinitrobenzène, par action de la chaleur sur l'acide tri- nitrobenzoïque ou, synthétiquement, par action des acides sur le sel de sodium de l'aldéhyde nitromalonique (B. 28, 2597; C. 1899 II, 609). [1,2,4]-, as-Trinitrobenzène, action de l'acide nitrique et de l'acide pyrosulfurique à 180° sur le p-dinitrobenzène. Le s-trinitrobenzène s'oxyde en acide picrique ou [1,OH,2,4,6]-trinitrophénol. Le s-trinitrobenzène fournit avec l'ani- line, le naphthalène, etc., des produits d'addition; le m- et le p-dinitro- benzène, le trinitrotoluène, etc. donnent également des combinaisons ana- logues (B. 13, 2346; 16, 234; 39, 76; C. 1906 II, 1249). Le s-trinitrobenzène donne lieu sous l'influence des alcalis en solution aqueuse à des colorations rouge orangé qui résultent peut-être de la formation de sels intermédiaires instables; avec les alcoolates de sodium, il donne enfin naissance à des pro- duits d'addition analogues à des sels, sur lesquels l'eau réagit en régéné- rant quantitativement le trinitrobenzène et qui peuvent être considérés comme les sels d'acides nitroniques possédant la structure des quinols :

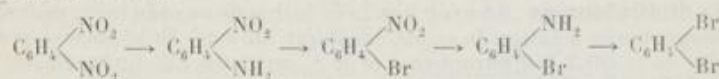


(v. quinols et A. 323, 219; C. 1903 I, 707; B. 42, 2119). Lorsqu'on chauffe le s-trinitrobenzène avec une solution d'alcoolate de sodium, l'un de ses grou- pements nitrés est substitué par un groupement alcoxyyle (C. 1901 I, 1289).

as-Tétranitrobenzène $C_6H_2[1,2,3,5](NO_2)_4$, aiguilles jaunes; on l'obtient par oxydation nitrique ménagée du dinitro-dinitrosobenzène (p. 88) (B. 34, 56).

Dérivés nitrohalogénés du benzène. — Modes de formation. 1. Nitration des fluoro-, chloro-, bromo-, iodobenzènes; il se forme surtout des dérivés p- et o-mononitrohalogénés. 2. Action du brome ou du chlore sur les dérivés nitrés; dans les dérivés polynitrés un des groupements NO_2 est facilement substitué par un halogène. 3. On transforme les dinitrobenzènes en anilines nitrées et on substitue les groupements aminés par des halogènes, en passant par les dérivés diazoïques correspondants. 4. Les nitrophénols conduisent, par action de PCl_5 , à des chloronitrobenzènes.

Les dérivés nitrohalogénés du benzène forment les termes de passage des dérivés dinitrés, nitroaminés, diamminés aux dérivés aminohalogénés et dihalogénés; ils jouissent, par suite, d'une importance considérable en ce qui concerne les relations d'ensemble unissant les différents dérivés disubstitués du benzène :



Lorsque les groupes NO_2 se fixent dans le noyau benzénique en ortho ou en para par rapport à un atome d'halogène, ce dernier devient aussi actif que dans les alcoylhalogénés (t. I) vis-à-vis des alcalis, de l'ammoniac, etc.; les dérivés m-nitrohalogénés, par contre, ne jouissent pas de cette propriété (v. C. 1903 I, 571). Cette particularité se retrouve également dans le 1,2,4,6-tétrachloro-3,5-dinitrobenzène. Les atomes d'halogène en position 2,4,6, à l'exclusion de l'atome de Cl en 1, c. à d. en méta par rapport aux deux groupements NO_2 , peuvent seuls être substitués par les radicaux NH_2 , NHC_6H_5 , OC_2H_5 etc. (C. 1904, I, 1408). Les atomes d'halogène sont fixés d'autant moins solidement sur le noyau que le nombre de groupements NO_2 qu'il renferme est plus élevé, de telle sorte que le 1,3,5,6-trinitrochlorobenzène ou chlorure de picryle (p. 83) possède tous les caractères d'un chlorure d'acide.

Dans un certain nombre de cas, ce n'est pas l'atome d'halogène, mais bien un des groupements nitrés eux-mêmes, qui s'élimine dans ces réactions, comp. s-dinitrochloro- et 1-Cl-3,4,6-trinitrochlorobenzène.

Le tableau suivant renferme les points de fusion des mononitro- fluoro-, chloro-, bromo- et iodobenzène :

| | [4,2] | [1,3] | [1,4] | |
|------------------|--------------------|------------------|--------|---------------------------------|
| $C_6H_5F(NO_2)$ | -8° | +1,69° | +26,5° | (C. 1905 I, 29, 1230). |
| $C_6H_5Cl(NO_2)$ | 32,5° | 48° ¹ | 83° | (C. 1898 II, 238; 1903 I, 208). |
| $C_6H_5Br(NO_2)$ | 43,1° ¹ | 56° | 126° | (B. 29, 788). |
| $C_6H_5I(NO_2)$ | 49° | 36° ¹ | 171,4° | (B. 29, 1880). |

Le méta-nitrochlorobenzène existe sous 2 modifications physiques; lorsqu'on le solidifie rapidement après fusion préalable, il fond à 23°,7; au bout de quelque temps, il se transforme en modification stable correspondante fondant à 44,2°. Le p-nitrofluorobenzène jouit de propriétés analogues: F. 21,5° et 26,5°.

Parmi les nombreux termes qui ont pu être obtenus dans la série des carbures benzéniques nitrohalogénés, nous citerons encore le [1Cl, 3,4]-dinitro-

¹ Communication de W. Körner,

chlorobenzène obtenu sous trois modifications très voisines, F. 36°, 3, 37° et 38° (B. 9, 760; C. 1908 II, 4423).

m-Dinitrochlorobenzène, F. 59°; il se forme par chloruration du m-dinitrobenzène; lorsqu'on le chauffe avec une solution d'alcoolate de sodium, son atome de chlore reste inaltéré (v. plus haut); par contre, un des groupes NO₂ est substitué par un groupe RO- et on obtient finalement un éther-oxyde nitrochlorophénolique (C. 1900 I, 1115; 1901 I, 1289).

Le [1,Cl,3,4,6]-trinitrochlorobenzène, F. 116°, que l'on obtient par nitration plus profonde du [1,Cl,3,4]-dinitrobenzène se comporte de la même manière. Par action de l'ammoniac, le groupement nitré en position 3 est substitué par le groupement aminé NH₂ (B. 36, 3953).

[1,2,4,5]-Dichlorodinitrobenzène, F. 114°, et [1,2,3,4]-dichlorodinitrobenzène, F. 55°; ils prennent simultanément naissance par nitration de l'o-dichlorobenzène; par action de l'ammoniac, le premier d'entre eux échange un groupement NO₂, le deuxième un atome de Cl contre un groupement NH₂ (B. 37, 3892).

[1,3,5,4,Cl]-Trinitrochlorobenzène, chlorure de picryle C₆H₂Cl(NO₂)₃, F. 83°, action de PCl₅ sur l'acide picrique. Sous l'action de l'ammoniac, il fournit la picramide C₆H₂NH₂(NO₂)₃; par ébullition avec le carbonate de soude, il régénère l'acide picrique. Bromure de picryle C₆H₂(NO₂)₃Br, F. 123°, action de l'acide nitrique sur le bromodinitrobenzène (C. 1903 I, 963).

Dinitrodichlorobenzènes et produits de substitution, v. C. 1902 II, 513; 1903 I, 503, 511; dinitrotrichlorobenzène, F. 130°, v. B. 29, R. 1155.

Parmi les 6 dibromonitrobenzènes isomères, 5 peuvent être obtenus par nitration directe des trois dibromobenzènes :

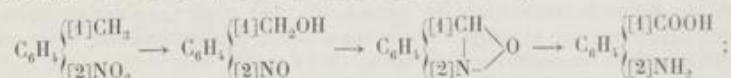
- o-Dibromobenzène** 1. [1,2]-Dibromo-4-nitrobenzène, F. 58°, prod. principal.
2. [1,2]-Dibromo-3-nitrobenzène, F. 85,2°, prod. secondaire.
- m-Dibromobenzène** 1. [1,3]-Dibromo-4-nitrobenzène, F. 61°, prod. principal.
2. [1,3]-Dibromo-2-nitrobenzène, F. 82°, prod. secondaire.
- p-Dibromobenzène** [1,4]-Dibromo-1-nitrobenzène, F. 83°.

Le 1,3-dibromo-5-nitrobenzène, F. 104,5° manquant à ce tableau a été obtenu par Körner (J. 1875, 306) par élimination du groupement NH₂ dans la dibromo-p-nitraniline. Transformation des dibromonitrobenzènes en tribromonitrobenzènes et importance de ces dérivés au point de vue de la détermination de la constitution des trois dibromobenzènes, v. p. 40.

Nitrotoluènes. — [1,2]-**o-Nitrotoluène** CH₃[1]C₆H₄[2]NO₂, deux modifications, F. — 9° et — 4°, E. 218°, et [1,4]-**p-nitrotoluène** CH₃[1]C₆H₄[4]NO₂, F. 34°, E. 230°; ils se forment par nitration directe du toluène et peuvent être séparés par distillation fractionnée; ils donnent naissance, par réduction, aux toluidines, composés très importants au point de vue industriel. Lorsqu'on effectue la nitration à — 55°, on obtient environ 5,5 fois plus de p- que d'o-nitrotoluène (B. 26, R. 362); de même, par action de l'acide nitrique fumant à haute température, c'est également le p-nitrotoluène qui se forme en plus forte proportion; par contre, l'acide sulfonitrique réagissant à basse température fournit 66 p. 100 d'o-nitrotoluène.

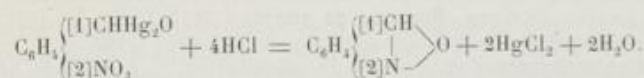
Par nitration plus profonde des o- et p-nitrotoluènes, on obtient les dérivés suivants : [2,4]-dinitrotoluène, F. 70°, [2,5]-dinitrotoluène, F. 48°, (B. 21, 433; 22, 2679) et [2,4,6]-trinitrotoluène, F. 82°.

La transformation de l'o-nitrotoluène, sous l'influence des alcalis à chaud, en *acide anthranilique* est particulièrement intéressante; l'alcool o-nitrosobenzylrique et l'anthranile ont été isolés comme produits intermédiaires de cette réaction (C. 1908 II, 210). La réaction s'effectue en 3 phases :



de la même façon, l'acide o-nitrotoluènesulfonique conduit à l'*acide anthranile-sulfonique* (C. 1903 I, 371) et l'o-nitrotoluène, par action du brome à 170°, donne naissance à l'*acide dibromo-anthranilique*.

L'o-nitrotoluène, sous l'influence de HgO en milieu alcalin à l'ébullition, fournit une combinaison mono- et une combinaison dimercurique. Cette dernière qui répond probablement à la formule $\text{NO}_2\text{[1]C}_6\text{H}_4\text{[2]CH} \begin{matrix} \text{Hg} \\ | \\ \text{Hg} \end{matrix} \text{O}$, s'obtient sous forme de cristaux jaune sombre qui se décomposent au-dessus de 220° et se dédoublent intégralement, sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré à froid, en HgCl₂ et *anthranile* (v. ce nom) (B. 40, 4209; C. 1908 I, 1346) :



Les p-nitro- et [2,4]-dinitrotoluènes donnent lieu, sous l'influence de HgO, à des réactions identiques.

[1,3]-*m*-Nitrotoluène $\text{CH}_3\text{[1]C}_6\text{H}_4\text{[3]NO}_2$, F. 16°, E. 230°, il se forme par nitration de l'acétyl-p-toluidine et substitution du groupement NH₂ par l'hydrogène (B. 22, 831). Par nitration plus complète du m-nitrotoluène, on obtient le [3,4]-dinitrotoluène, F. 61° et le [3,5]-dinitrotoluène, F. 92° (B. 27, 2209).

Dérivés nitrés des carbures benzéniques homologues. — La facilité avec laquelle les dérivés aromatiques prennent naissance conduit à les utiliser à la détermination et à l'identification des carbures fondamentaux correspondants. Un certain nombre d'entre eux se trouvent réunis dans les paragraphes suivants :

[4]-Nitro-o-xylène $\text{NO}_2\text{[4]C}_6\text{H}_3\text{[1,2] (CH}_3)_2$, F. 29° (B. 17, 160; 18, 2670). [4,5]- et [4,6]-Dinitro-o-xylène, F. 116° et 76° (B. 35, 628).

[5]-Nitro-m-xylène, F. 74°. [2,4]-Dinitro-m-xylène, F. 82°. [2,6]-Dinitro-m-xylène, F. 93°. [2,4,6]-Trinitro-m-xylène, F. 182° (B. 17, 2424). [4,5,6]-Trinitro-m-xylène, F. 125° (C. 1906 II, 29; 1909 I, 1320).

[2]-Nitro-p-xylène, E. 239° (B. 18, 2680). Les [2,6]-dinitro-p-xylène, F. 123° et [2,3]-dinitro-p-xylène, F. 93°, fournissent une combinaison double F. 99° (B. 15, 2304). [2,3,6]-Trinitro-p-xylène, F. 137° (B. 19, 145).

[2,4]-Dinitroéthylbenzène, E₁₀ 163°. [2,4,6]-Trinitroéthylbenzène, F. 37° (B. 42, 2633).

Nitromésitylène $\text{NO}_2\text{[2]C}_6\text{H}_3\text{[1,3,5] (CH}_3)_3$, F. 44° (B. 33, 3625). Dinitromésitylène, F. 86°. Trinitromésitylène, F. 232° (comp. B. 29, 2201).

Nitro-pseudocumène $\text{NO}_2\text{[5]C}_6\text{H}_3\text{[1,2,4] (CH}_3)_3$, F. 71°. Dinitro-pseudocumène $(\text{NO}_2)_2\text{[3,5]C}_6\text{H}_3\text{[1,2,4] (CH}_3)_3$, F. 172°. [3,5,6]-Trinitro-pseudocumène $(\text{NO}_2)_3\text{[3,5,6]C}_6\text{H}_3\text{[1,2,4] (CH}_3)_3$, F. 185° (B. 42, 3608).

[4,5,6]-Trinitro-*v*-triméthylbenzène $(\text{NO}_2)_3\text{[4,5,6]C}_6\text{H}_3\text{[1,2,3] (CH}_3)_3$, F. 209° (B. 19, 2517).

Nitroprehnitol $\text{NO}_2\text{[5]C}_6\text{H}_3\text{[1,2,3,4] (CH}_3)_4$, F. 61° (B. 21, 905). Dinitroprehnitol.

F. 178°. **Dinitro-isodurool** $(\text{NO}_2)_2[4,6]\text{C}_6[1,2,3,5](\text{CH}_3)_3$, F. 156°. **Dinitrodurool** $(\text{NO}_2)_2[3,6]\text{C}_6[1,2,4,5](\text{CH}_3)_3$, F. 205°.

Nitropentaméthylbenzène, F. 154° (B. 42, 4162).

[2,4,6]-Trinitro- ψ -butyltoluène $(\text{NO}_2)_3[2,4,6]\text{C}_6\text{H}[1]\text{CH}_2[3]\text{C}(\text{CH}_3)_3$, F. 96-97°; il possède une odeur intense de musc et se trouve dans le commerce sous le nom de musc artificiel (B. 24, 2832).

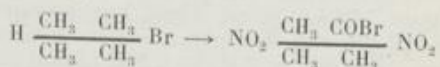
Dérivés nitrohalogénés des carbures benzéniques. — Un très grand nombre de ces combinaisons ont pu être préparées :

2-Chloro-5-nitrotoluène, F. 44° et **4-chloro-2-nitrotoluène**, F. 38°; ils se forment par nitration respective des o- et p-chlorotoluènes (B. 19, 2438; 20, 199).

3-Chloro-4-nitrotoluène, F. 55°, à partir de la nitro-m-toluidine. Autres nitrotoluènes halogénés, v. B. 37, 1018.

2,4,6-Trinitro-5-chlorotoluène, F. 148°; il se forme, en même temps que le dérivé 2,4-dinitré, par nitration du m-chlorotoluène. C'est un homologue du chlorure de picryle (p. 83). Comme dans ce dernier composé, l'atome d'halogène est extraordinairement actif et substituable par de très nombreux restes monovalents (C. 1904 II, 33).

Nitrobromodurool, F. 178°, nitration du bromodurool en solution chloroformique par l'acide sulfonitrique. Le bromodurool traité par l'acide nitrique fumant donne lieu à une réaction caractéristique : il conduit, en effet, par migration de l'atome de brome et oxydation, au bromure de l'acide dinitrodurylique (B. 42, 4457) :



Règles de la substitution.

Formation des dérivés disubstitués. — La chloruration et la bromuration du benzène et du toluène, la nitration des dérivés monohalogénés du benzène et, d'autre part, du toluène conduisent presque uniquement à des dérivés disubstitués o- et p-, tandis que la nitration du benzène donne principalement naissance au m-dinitrobenzène. Le phénol, l'aniline, etc., se comportent de la même façon que le toluène : ils conduisent en premier lieu aux dérivés p- et o-. Par contre, les dérivés tels que l'acide benzoïque sulfonique $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, la benzaldéhyde $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, le benzonitrile $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, l'acétophénone $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ et un certain nombre d'autres combinaisons renfermant des chaînes latérales négatives fournissent surtout les dérivés méta correspondants. Les groupements substituants contenus dans la molécule des dérivés monosubstitués exercent donc une influence capitale sur la position relative du deuxième reste qui se fixe et l'ordre dans lequel on introduit successivement des groupements substituants dans une molécule aromatique n'est pas indifférent. Le chlorobenzène donne principalement naissance par nitration au p-nitrochlorobenzène, tandis que par chloruration du nitrobenzène, il se forme surtout du m-nitrochlorobenzène.

Relations entre le mécanisme de la substitution et le poids atomique ou moléculaire des groupements substituants, v. B. 23, 130.

Règle de Crum Brown et J. Gibson. Lorsque la combinaison hydrogénée de

l'atome ou du radical que l'on introduit dans le noyau benzénique du dérivé monosubstitué ne peut pas être oxydée directement, c'est-à-dire en une seule phase, à l'état de combinaison hydroxylée correspondante, on obtient par introduction nouvelle de cet atome ou de ce radical les dérivés ortho et para ; dans le cas contraire, il se forme les dérivés méta (B. 25, R. 672).

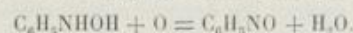
La règle suivante cherche à donner quelques indications sur l'ordre des substitutions : le deuxième substituant se fixe en position o- ou p-, lorsque le premier se trouve lui-même uni au noyau avec une « énergie de valence » considérable, parce que dans ce cas l'excédent d'énergie se répartit entre les positions o- et p- ; lorsqu'au contraire le premier substituant se trouve uni au noyau par une liaison moins solide, l'excédent d'énergie se trouve reporté sur la position méta et, par suite, c'est en cette position que la substitution doit s'effectuer. (J. pr. Ch. [2] 66, 321 ; comp. C. 1906 I, 458).

Formation des dérivés trisubstitués. Par substitution plus complète : chloration, nitration des dérivés ortho et para, les groupements substituants se fixent respectivement en position para et ortho, de telle sorte que les deux dérivés 1,2 et 1,4 donnent naissance au même dérivé trisubstitué [1,2,4] (A. 192, 219). Les dérivés disubstitués méta [1,3] conduisent aux dérivés trisubstitués [1,3,4] et [1,2,3]. Lorsque les deux groupements substituants possèdent un caractère fortement acide, comme dans le cas du m-dinitrobenzène, on obtient les dérivés [1,3,5].

Formation des dérivés tétrasubstitués. Par substitution plus complète dans la molécule d'un dérivé trisubstitué [1,2,4], on obtient les dérivés tétrasubstitués dissymétriques [1,2,4,6]. C'est ainsi, par exemple, que l'aniline, $C_6H_5NH_2$, le phénol C_6H_5OH , etc., donnent naissance à des dérivés trichlorés et trinitrés, tels que $C_6H_2Cl_3NH_2$ et $C_6H_2(NO_3)_3NH_2$ [1,2,4,6] ; $-NH_2$ ou $-OH$ étant en [1], les groupements introduits se trouvent en position méta l'un par rapport à l'autre [2,4,6]=[1,3,5]. Par élimination dans leur molécule des groupements OH et NH_2 , on obtient des dérivés trisubstitués symétriques $C_6H_3X_3$ [1,3,5].

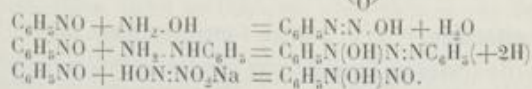
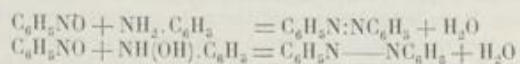
2. Dérivés nitrosés du benzène et des carbures benzéniques homologues.

Les dérivés mononitrosés des carbures benzéniques ne peuvent pas être obtenus par substitution directe dans les carbures eux-mêmes. Ils prennent naissance : 1. par oxydation des dérivés β -hydroxylaminés correspondants (p. 88) sous l'influence du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, du perchlorure de fer ou de l'oxygène atmosphérique :

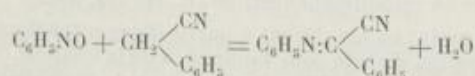


2. Par oxydation des amines phénoliques primaires à l'aide de l'acide oxy-sulfurique (B. 32, 1675). 3. Par réduction électrolytique du nitrobenzène, sans diaphragme et à l'aide d'électrolytes neutres, tels que des solutions de sulfate de soude, de magnésium ou d'aluminium. La formation du nitrosobenzène semble être due dans ce cas à un phénomène secondaire : la β -phénylhydroxylamine prenant naissance à la cathode s'oxyderait à l'anode en nitrosobenzène. (C. 1908 I, 911). Les dérivés nitrosés s'obtiennent sous forme de cristaux incolores, très volatils et se colorant en vert soit par fusion soit par dissolution. Cette variation de couleur est probablement due à ce que, à l'état solide, la molécule est dimère et qu'elle se dissocie par fusion ou dis-

solution en régénérant le produit monomère (B. 34, 3877). Par oxydation, les dérivés nitrosés se transforment en dérivés nitrés, par réduction en amines. Ils se condensent avec les amines aromatiques par élimination d'H₂O en donnant naissance à des dérivés azoïques, avec les β-phénylhydroxylamines en donnant naissance à des dérivés azoxyques, avec l'hydroxylamine en conduisant aux isodiazoïques; avec les phénylhydrazines, ils fournissent des combinaisons diazooxyaminées, avec les sels de l'acide nitrohydroxylamique (v. t. I) ou de l'acide benzènesulfhydroxamique les β-phénylnitrosohydroxylamines (Bamberger, B. 28, 245, 4248; 29, 102; 32, 3554; C. 1904 I, 24):



Les substances qui renferment des groupements CH₂ jouissant de propriétés acides grâce à la proximité de radicaux négatifs, se combinent aux dérivés nitrosés en donnant naissance, par élimination d'eau, à des aniles cétoniques, par exemple :



(B. 34, 494). L'acide sulfurique concentré polymérise par une sorte d'aldolisation les dérivés nitrosés en p-nitrosodiphénylhydroxylamines NO.C₆H₄N(OH).C₆H₄ (B. 34, 4513; 32, 219; et p. 90). Le nitrosobenzène dans ces réactions se comporte exactement comme une aldéhyde et spécialement comme la benzaldéhyde C₆H₅CHO (voir ce nom), dont il ne diffère que par le remplacement d'un groupe CH par un atome d'azote. Les dérivés nitrosés se combinent au diazométhane (t. I) en donnant des produits d'addition qui, par élimination d'azote, se transforment en N-phénylisoglyoxime (p. 423) (B. 30, 2791).

Nitrosobenzène C₆H₅NO, F. 68°; le nitrosobenzène a été tout d'abord obtenu en solution par action du bromure de nitrosyle sur le mercure-diphényle (v. Baeyer 1874; v. action de NO sur le mercure-diphényle, B. 30, 506; 31, 1528, et de NOCl sur le bromure de phénylmagnésium, C. 1909 II, 694); on l'obtient par oxydation de la β-phénylhydroxylamine ou de l'aniline ou par réduction électrolytique du nitrobenzène; il se forme en petite quantité, à côté d'autres produits, par oxydation du chlorure de diazobenzène, par action des alcalis sur le perbromure de diazobenzène et par distillation de l'azoxybenzène (B. 27, 4182, 4273). Le nitrosobenzène exposé à la lumière en solution benzénique se décompose intégralement: il se forme principalement, à côté de résines, de l'azoxybenzène, du nitrobenzène, de l'aniline, de l'oxyazobenzène (B. 35, 1606).

o.-m.-p-Nitrosotoluène CH₃.C₆H₄NO, F. 72°, 53°, 48°. [2,3]-, [2,4]-, [2,5]-, [2,6]- et [3,4]-Nitrosoylène (CH₃)₂C₆H₃NO, F. 91°, 41°, 401°, 141° (décomp.) et 45°. Nitrosomésitylène (CH₃)₃C₆H₂NO, F. 122°; on l'obtient le plus facilement par action de l'acide oxysulfurique sur l'aminomésitylène (mésidine) (A. 316, 257). p-Chloro- et p-bromonitrosobenzène, F. 87° et 92°.

o-, *m*- et *p*-Nitronitrosobenzène, F. 126°, 90°, 119°; ils prennent naissance par oxydation à l'aide de l'acide oxysulfurique des trois nitranilines (B. 36, 3803; 38, 4011). Les *o*- et *p*-nitronitrosobenzènes s'obtiennent, en outre, par réduction des *o*- et *p*-dinitrobenzènes à l'aide d'hydroxylamine ou d'oxyde d'étain au sein de l'alcool méthylique fortement alcalinisé. Dans cette réaction, on obtient intermédiairement les sels alcalins très colorés d'un acide dinitronique de structure quinonique : $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NOOK \\ \diagdown NOOK \end{matrix}$ qui, par acidification et élimi-

nation d'eau consécutive, donnent naissance aux nitronitrosobenzènes. On obtient de la même façon l'*o*-nitronitroso-*p*-xylène, F. 130, 5°, à partir de l'*o*-dinitro-*p*-xylène. Dans les mêmes conditions, le *m*-dinitrobenzène n'est pas réduit; il est, par contre, substitué avec formation de dérivés dinitroaminés (B. 39, 2526, 2533). Trinitronitrosobenzène $(NO_2)_3C_6H_2NO$, F. 198° (B. 34, 59).

2-Nitro-6-nitrosotoluène, F. 117°. 2-Nitro-4-nitrosotoluène, F. 87° (B. 40, 3331).

Les dérivés *p*-dinitrosés se forment par oxydation des *p*-quinonedioximes en solution alcaline sous l'influence du ferricyanure de potassium, par exemple :

p-Dinitrosotoluène $CH_3C_6H_4[2,5](NO)_2$, F. 133°, à partir de la toluquinonedioxime $CH_3C_6H_4(NOH)_2$, aiguilles jaunes à odeur de quinone que l'acide nitrique fumant oxyde en *p*-dinitrotoluène et que le chlorhydrate d'hydroxylamine transforme en toluquinonedioxime (B. 21, 734, 3319).

Dérivés *o*-dinitrosés; on les obtient à partir des *o*-nitrodiazoimides (voir ce nom), par élimination d'azote sous l'influence de la chaleur.

o-Dinitrosobenzène $C_6H_4[1,2](NO)_2$, F. 72°, action de la chaleur (90°) sur l'*o*-nitrodiazobenzène-imide; il fournit par réduction l'*o*-quinonedioxime (A. 307, 28).

m-Dinitrosobenzène $C_6H_4[1,3](NO)_2$, F. 146,5°; il se forme à côté de *m*-nitronitrosobenzène par réduction du *m*-dinitrobenzène à l'aide de poudre de zinc et d'acide acétique en solution alcoolique (B. 38, 1899).

[1,2,3,4]-Tétranitrosobenzène $C_6H_2(NO)_4$, F. 93°, oxydation de la diquinonyltéroxime à l'aide d'hypochlorite de sodium (B. 32, 505).

Dinitrodinitrosobenzène $C_6H_3(NO)_2(NO)_2$, F. 133°, feuillets brillants jaune d'or; il se forme par action de l'hydroxylamine en solution acétique sur le chlorure de picryle (p. 83) et s'oxyde en tétranitrobenzène asym. (B. 34, 55).

3. β-Alphyl- ou arylhydroxylamines¹.

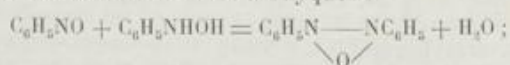
Ces composés particulièrement actifs constituent les produits intermédiaires de la réduction des dérivés nitrés et nitrosés. Ils sont très sensibles à l'action des alcalis et des acides et on ne peut, pour cette raison, utiliser pour leur préparation que des agents de réduction neutres, par exemple : poudre de zinc et solution de chlorhydrate d'ammoniaque ou, en milieu étheré, amalgame d'aluminium et eau (B. 29, 494, 863, 2307).

La réduction électrolytique des dérivés nitrés en solution acétique et en présence d'acétate de sodium donne des résultats particulièrement satisfaisants (B. 38, 3076). Le sulfure d'ammonium en solution alcoolique réduit également les dérivés nitrés à l'état de β-arylhydroxylamines. Les dérivés polynitrés se réduisent partiellement, dans ces conditions, en conduisant aux

¹ Alphyl-: abréviation de alcoylphényl $C_6H_{2n+1}C_6H_4$ (Bamberger); plus récemment, on a proposé de désigner ces radicaux sous le nom générique d'« aryl- » = radical aromatique (Vorländer; J. pr. Ch. [2], 59, 247).

nitroarylhydroxylamines (B. 41, 1936). L'aniline, enfin, s'oxyde sous l'influence de l'acide oxysulfurique en β-phénylhydroxylamine (B. 32, 1675).

Les arylhydroxylamines réduisent la solution ammoniacale d'argent et la liqueur de Fehling. En solution aqueuse, elles absorbent énergiquement l'oxygène de l'air, particulièrement en présence des alcalis. Il se forme dans cette réaction de l'eau oxygénée qui oxyde d'abord les hydroxylamines en dérivés nitrosés (p. 86); la réaction ne s'arrête d'ailleurs pas là et généralement les nitrosobenzènes formés se condensent avec les hydroxylamines inaltérées pour donner naissance à des dérivés azoxyques :



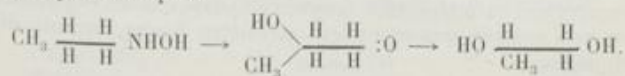
la présence de groupements méthyle en position para et ortho entrave la réaction de telle sorte qu'on ne l'observe plus dans le cas de la mésitylhydroxylamine (A. 316, 257).

Les arylhydroxylamines traitées par les diazoïques en solution fournissent des dérivés diazoxyaminés, par exemple $C_6H_5N(OH)N_2C_6H_5$; cette réaction est également entravée par la présence de groupements méthyle en position ortho et para.

L'acide sulfurique transforme la phénylhydroxylamine et les hydroxylamines possédant la position para libre en p-aminophénols :



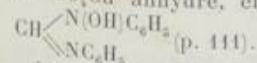
Lorsque la position para est occupée par un groupement méthyle, il se produit une transposition et l'on observe la formation, par élimination d' NH_3 de « quinols », composés très voisins des quinones (voir ce nom) et qui, par migration atomique ultérieure, donnent finalement naissance à des méthylhydroquinones, par exemple :



L'acide sulfurique concentré réagit sur la phénylhydroxylamine en conduisant à l'acide p-aminophénol-o-sulfonique. L'acide chlorhydrique concentré transforme la m-tolylhydroxylamine en chlorotoluidines (B. 33, 3600; 34, 61; 35, 3697). V. d'ailleurs les transpositions analogues des nitramines, nitrosamines, chloramines aromatiques en anilines p-nitrées, -nitrosées et -chlorées.

Les arylhydroxylamines traitées par les aldéhydes, en particulier par le benzaldéhyde fournissent, par élimination d'eau, les éthers N-arylés des aldoximes, p. ex. $C_6H_5N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ O \end{array} CHC_6H_5$ (C. 1905 II, 764). Par contre, la formal-

déhyde conduit à des méthylènediarylhydroxylamines, par exemple $CH_2[N(OH)C_6H_5]_2$; d'autre part, la méthylènediphénylhydroxylamine se transforme facilement en phénylisoglyoxime (p. 123), tandis que sous l'influence de SO_2Cu anhydre, elle donne naissance à la diphényloxyformamidine



Les chlorures d'acides etc., réagissent sur les arylhydroxylamines en donnant les dérivés acylés à l'azote correspondants; par exemple N-formylphénylhydroxylamine $C_6H_5N(CHO)OH$, F. 74°, N-acétylphénylhydroxylamine $C_6H_5N(COCH_3)OH$, F. 67°, N-benzènesulfone-phénylhydroxylamine $C_6H_5N(SO_2C_6H_5)OH$ (B. 34, 243; 35, 1883).

β -Phénylhydroxylamine C_6H_5NHOH , F. 81°; chlorhydrate, cristaux blancs floconneux (dans l'éther); elle forme d'autre part des sels avec les métaux: C_6H_5NHONa , action du sodium sur la phénylhydroxylamine en milieu étheré.

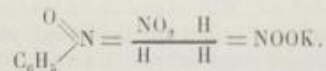
En dehors des transpositions de la β -phénylhydroxylamine signalées antérieurement, on peut citer encore la formation, par action de N_2O_5 , de la nitrosophénylhydroxylamine (v. ci-dessous) et, par action de SO_2 en solution étherée, de l'acidephénylsulfamique $C_6H_5NHSO_3H$; en solution aqueuse, la phénylhydroxylamine se combine à SO_2 en donnant naissance à l'acide o-anilinesulfonique (v. B. 34, 246). Action du bromure de cyanogène sur la β -phénylhydroxylamine, v. B. 37, 1536.

o-, m-, p-Tolylhydroxylamine $CH_3C_6H_4NHOH$, F. 44°, 68°, 94°; [2,3]-, [2,4]-, [2,5]-, [2,6]- et [3,4]-xylylhydroxylamine $(CH_3)_2C_6H_3NHOH$, F. 74°, 64°, 91°, 98° et 101°; métylhydroxylamine $(CH_3)_3C_6H_2NHOH$, F. 116°.

β -Chlorophénylhydroxylamine ClC_6H_4NHOH , F. 88°. m-Nitrophénylhydroxylamine $NO_2C_6H_4NHOH$, F. 119°, réduction électrolytique du m-dinitrobenzène (B. 38, 3078). [3,5]-Dinitrophénylhydroxylamine $(NO_2)_2C_6H_3NHOH$, F. 135-137°; elle se forme par réduction à l'aide d' H_2S du trinitrobenzène sym. (C. 1905 II, 1330). [2,4,6]-Trinitrophénylhydroxylamine $(NO_2)_3C_6H_2NHOH$, F. 174°, action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur le chlorure de picryle; sous l'influence d'une solution de soude à chaud, elle se transforme en un acide isomère de l'acide picrique, l'acide isopicrique (B. 34, 57).

Diphénylhydroxylamine $(C_6H_5)_2NOH$. Elle n'a pu être isolée jusqu'à présent, mais elle constitue vraisemblablement le premier produit de dédoublement de la tétraphénylhydrazine (v. ce nom) sous l'influence des acides concentrés (B. 41, 3482).

o-, p-Dinitrodiphénylhydroxylamine $(NO_2)_2[C_6H_4N(OH)]_2$, F. 114° (décomp.), aiguilles orangé; elle se forme par action de la β -phénylhydroxylamine sur le 1,2,4-bromonitrobenzène. On l'obtient, en outre, par action de l'acide sulfurique concentré sur la tétranitrotétraphénylhydrazine. Elle fournit avec les alcalis des sels colorés qui répondent peut-être à une formule de constitution quinonique:



La dinitrodiphénylhydroxylamine se dissout sans altération dans SO_2H_2 concentré en donnant une solution violet foncé (B. 39, 3038).

p-Nitrosodiphénylhydroxylamine $NOC_6H_4N(OH)C_6H_5$, aiguilles à éclat bronzé fondant en se décomposant à 147-152°; on l'obtient par action de SO_2H_2 concentré sur le nitrosobenzène (p. 87). Ses sels, colorés en rouge foncé, ainsi que l'éther méthylique correspondant, F. 138°, dérivent très probablement de la forme quinonique $HON:C_6H_4:NOC_6H_5$. Par ébullition avec SO_2H_2 étendu ou $NaOH$, elle régénère inversement le nitrosobenzène (B. 39, 3036).

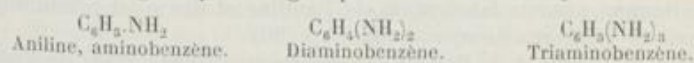
4. β -Aryl nitrosohydroxylamines.

β -Phénylnitrosohydroxylamine $C_6H_5N(OH).NO$ ou $C_6H_5NO(:NOH)$, F. 59°; elle se forme par les méthodes suivantes: 1. Action d'une solution de nitrite de soude sur une solution de chlorhydrate de phénylhydroxylamine à 0°. 2. Condensation de l'hydroxylamine avec le nitrobenzène en présence d'alcoolate de sodium (C. 1899 II, 371). 3. A partir de la nitrosoacétanilide (p. 136), et à côté de l'acide diazobenzénique isomère (p. 136), par oxydation du sel de potassium

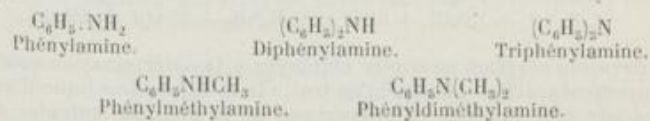
du diazobenzène à l'aide d'une solution alcaline d'eau oxygénée (B. 42, 3568, 3582). 4. Action d'un courant d'oxyde azoteux sur le bromure de phénylmagnésium en solution étherée (A. 329, 190). 5. Action du nitrosobenzène sur les sels de sodium de l'acide nitrohydroxylamique $\text{HON:NO}_2\text{H}$ (t. I) ou de l'acide benzenesulhydroxamique (C. 1905 I, 24). Sel d'ammonium, F. 164°. Son sel de fer très peu soluble est caractéristique. La β -phénylnitrosohydroxylamine est un corps très peu stable qui, par décomposition spontanée, se dédouble en nitrosobenzène, nitrate de diazobenzène et autres combinaisons en particulier p_2 -dinitrodiphénylamine $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2$; par méthylation de ses sels sous l'influence de l'iode de méthyle ou de la base libre sous l'influence du diazométhane, il se forme un éther méthylique, F. 38°, qui dérive vraisemblablement de la forme tautomère $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}(\text{:NOH})$ (v. plus haut) aussi bien que les sels de la phénylnitrosohydroxylamine: on le transforme facilement, en effet, par réduction à l'aide d'amalgame d'aluminium, en méthoxydiazobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{N:NOCH}_3$ (p. 143) (B. 31, 574). *p*-Chloro et *p*-bromo- β -phénylnitrosohydroxylamine, F. 74,5° et 87°.

5. Dérivés aminés, amines phénoliques ou anilines.

Les amines aromatiques ou amines phénoliques s'obtiennent par substitution dans le benzène ou les dérivés benzéniques d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupements aminés NH_2 :



On peut également les envisager comme des dérivés de l'ammoniac et distinguer, par suite, entre amines primaires, secondaires et tertiaires (p. 100):



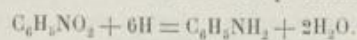
Lorsque la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement amine porte, non plus sur le noyau benzénique, mais bien sur la chaîne latérale d'un carbure homologue du benzène, on obtient de véritables amines acycliques: par exemple $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$, benzylamine; ces amines seront étudiées à la suite des alcools correspondants.

A. Monophénylamines, amines phénoliques primaires.

Modes de formation des monophénylamines dans lesquelles les groupements aminés sont directement fixés sur le noyau benzénique:

1. Méthodes par réduction.

1. Les amines phénoliques primaires se préparent presque exclusivement par réduction des dérivés nitrés correspondants:

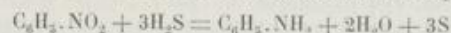


On obtient comme produits intermédiaires dans cette réaction, et sui-

vant les conditions dans lesquelles on opère, des β -phénylhydroxylamines et des nitrosobenzènes (p. 79).

Les méthodes de réduction les plus importantes sont :

a) Action du sulfure d'ammonium en solution alcoolique (Zinin, 1842) :

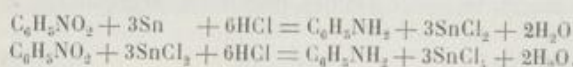


Dans le cas des dérivés polynitrés, cette méthode permet de ne réduire qu'un seul groupement nitré et, par suite, d'obtenir des dérivés nitro-aminés.

Dans le cas des chloronitrobenzènes, le groupe nitré seul est réduit, à condition qu'il ne soit pas voisin de l'atome de chlore ou d'un autre groupe NO_2 ; dans ces derniers cas, en effet, le chlore ou le groupe NO_2 sont substitués par S ou par le radical SH (B. 44, 1156, 2056). En général, les groupements nitrés qui se trouvent en ortho par rapport à d'autres substituants ne se laissent pas réduire par le sulfure d'ammonium : la réduction, dans ce cas, peut généralement s'effectuer à l'aide du chlorure d'étain (B. 35, 2073; C. 1905 II, 1330, v. cependant C. 1902 I, 115). Réduction des dérivés nitrés par les autres sulfures alcalins, v. C. 1903 I, 746; 1907 I, 404.

b) Action du zinc et de l'acide chlorhydrique sur la solution alcoolique des dérivés nitrés (A.-W. Hofmann); action de la limaille de fer et de l'acide acétique ou de l'acide chlorhydrique (Béchamp, 1852). Cette dernière méthode, fer et acide chlorhydrique, est, en particulier, utilisée industriellement pour la fabrication de l'aniline et des o- et p-toluidines. Mécanisme de cette réaction, v. aniline (p. 96).

c) Action de l'étain et de l'acide chlorhydrique (Roussin) ou de l'acide acétique (B. 15, 2105), ou d'une solution chlorhydrique de chlorure stanneux :



Cette dernière réaction peut être employée à la détermination quantitative des groupements nitrés. Lorsque l'on traite la solution alcoolique d'un dérivé polynitré par une solution chlorhydrique de la quantité calculée de SnCl_2 dans l'alcool, on parvient à réduire progressivement les différents groupements NO_2 qu'il renferme. Dans le cas, par exemple, de l'o-p- ou [2,4]-dinitrotoluène, on réduit, de cette façon, le groupement NO_2 [4] tandis que, par action du sulfure d'ammonium alcoolique, la réduction porte sur le groupement NO_2 [2] (B. 19, 2161, comp. B. 35, 2073). Lorsque la réduction s'effectue à l'aide d'étain et d'acide chlorhydrique, on peut accélérer la réaction par addition de graphite (J. pr. Ch. [2] 65, 579). Vitesse de réduction par le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique, v. Z. physik. Ch. 56, 1.

d) Par réduction électrolytique en milieu acide (acides minéraux), les dérivés nitrés se transforment en amines. En solution sulfurique fortement acide, on obtient comme produit principal le p-aminophénol dont la formation est due à la transposition de la β -phénylhydroxylamine intermédiairement formée (p. 88). Littérature, A. 355, 175.

D'autres agents de réduction peuvent également être employés avec avantage dans certains cas :

e) Trichlorure de titane et acide chlorhydrique, méthode utilisée surtout au dosage des groupements NO_2 (B. 36, 1554).

f) Arsénite de sodium (J. pr. Ch. [2] 50, 363).

g) Poudre de zinc en solution alcoolique ou ammoniacale.

h) La réduction des dérivés nitrés en solution aqueuse ou alcaline peut s'effectuer à l'aide de sulfate ferreux et d'eau de baryte (B. 24, 3193) ou d'ammoniaque (B. 15, 2294).

L'hydrogène gazeux réduit intégralement les dérivés nitrés en anilines, il suffit de les faire passer à haute température (200-400°) sur des métaux finement divisés, tels que le cuivre, le nickel etc... (C. 1901 II, 681 et 465), ou de les soumettre à l'action de l'hydrogène en présence de métaux à l'état colloïdal à température ordinaire, en particulier du palladium ou du platine, en opérant en milieu alcoolique ou étheré (B. 40, 2209).

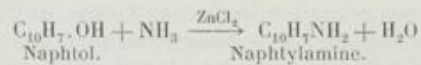
2. Réduction des dérivés nitrosés, v. nitrosobenzène (p. 87) et nitrosodiméthylaniline (p. 129); voir également quinone-oximes.

3. Réduction des dérivés hydrazoïques ou hydrazines (v. ce nom).

II. Méthodes par substitution.

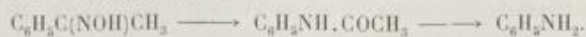
4. Substitution d'un atome d'halogène ou d'un groupement nitré, hydroxylé ou alcoxylé par un groupement aminé. Les dérivés halogénés, chauffés directement avec de l'ammoniaque ne fournissent que des traces des amines correspondantes. Par contre, la réaction s'effectue beaucoup plus facilement en présence de petites quantités de sels de cuivre (C. 1900 I, 475); elle se poursuit d'autre part, d'autant plus aisément et sans emploi de catalyseur, que le nombre des groupements nitrés introduits est plus considérable. Les composés suivants: [1,2]-chloro-, bromonitrobenzène, [1,2]-dinitrobenzène, [1,2]-nitrophénol et ses éthers oxydes, [1,4]-chloro- et -bromonitrobenzène, [1,4]-nitrophénol et ses éthers oxydes fournissent, lorsqu'on les chauffe avec de l'ammoniaque, des dérivés nitroaminés. Les dérivés [1,3] ne donnent lieu à aucune réaction (comp. p. 79; B. 21, 1541; A. 174, 276).

Les phénols se transforment directement lorsqu'on les chauffe avec du chlorure de zinc ammoniacal $ZnCl_2 \cdot NH_3$ à 300-350° en amines primaires ou secondaires (B. 16, 2842; 17, 2635; 19, 2916; 20, 1254). Les naphthols réagissent plus facilement que les phénols:

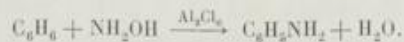


5. Action de l'amidure de sodium à chaud sur les dérivés halogénés et les sels alcalins des acides sulfoniques (B. 39, 3006).

6. On peut, dans certains cas, substituer les groupements carboxyles des acides cycliques par le groupement NH_2 en passant par l'intermédiaire a) des amides, b) des azides de ces acides (méthodes de Hofmann et de Curtius) qui réagissent de la même façon que les dérivés correspondants des acides acycliques (v. t. I). Dans ce groupe rentre c) la transposition de Beckmann qui permet de passer des oximes des cétones cycliques aux amines aromatiques acidylées correspondantes (v. t. I.) et finalement, par saponification, aux amines libres elles-mêmes:



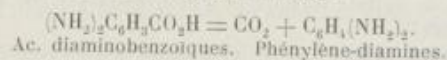
7. On parvient à fixer directement des groupements NH_2 dans la molécule d'un carbure cyclique en le chauffant avec du chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de chlorure d'aluminium ou de perchlorure de fer (B. 34, 1778):



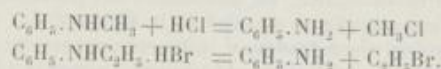
Le rendement en amine est d'ailleurs très faible.

III. Méthodes par dédoublement.

8. Action de la chaleur sur les acides aminés :

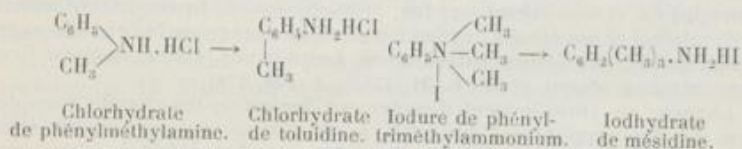


9. Action de l'acide chlorhydrique à chaud sur les amines secondaires et tertiaires; action directe de la chaleur sur les sels d'ammonium quaternaires :

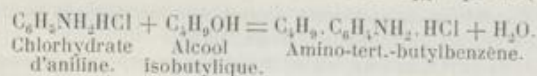


IV. Méthodes synthétiques.

10. Lorsqu'on chauffe l'aniline avec le chlorure de méthyle, on obtient en premier lieu le chlorhydrate de monométhylaniline qui se dédouble inversement à haute température en chlorure de méthyle et aniline (v. plus haut); lorsqu'on élève la température vers 340°, un atome d'hydrogène du noyau benzénique est substitué par le radical méthyle du chlorure de méthyle et l'on obtient le chlorhydrate de toluidine; l'iodure de phényltriméthylammonium conduit, dans les mêmes conditions, à l'iodhydrate de mésidine :



On peut, de cette façon, transformer des bases aromatiques secondaires et tertiaires en amines primaires isomères. Au lieu de partir des halohydrates des bases secondaires et tertiaires, on peut aussi chauffer à 300° les sels des bases primaires avec des alcools appropriés (B. 13, 1729) :



Enfin, on obtient également des amines primaires en chauffant les bases libres avec les alcools acycliques en présence de chlorure de zinc à 250° (B. 16, 105).

Les migrations sur le noyau de groupements atomiques substituant un atome d'hydrogène du groupement NH_2 des amines phénoliques sont fréquentes : comp. phénylhydroxylamine etc... (p. 89) ; comp. également B. 29, R. 870.

11. Les oximes d'un certain nombre de cétones hydroaromatiques, telles que la méthyl- et la diméthylcyclohexénone, la triméthylcyclohexénone ou isoacétophorone, donnent lieu, lorsqu'on les chauffe avec de l'acide chlorhydrique, à une migration atomique qui les transforme en amines phénoliques primaires (A. 322, 379).

Propriétés physiques et chimiques des amines phénoliques. — Les amines primaires sont des composés incolores doués d'une odeur carac-

téristique et qui se laissent distiller sans décomposition à pression ordinaire. Au point de vue de la formation des sels, elles sont tout à fait analogues aux amines acycliques (t. I), dont elles sont loin, par contre, de posséder la basicité : elles ne donnent pas de réaction alcaline et sont peu solubles dans l'eau, mais entraînaient par la vapeur d'eau.

Le caractère basique des amines phénoliques primaires est considérablement affaibli par l'introduction de groupes négatifs dans la molécule ; les sels des anilines disubstituées, telles que $C_6H_4Cl_2.NH_2$ et $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$, sont déjà dissociés par l'eau ou même ne sont pas susceptibles d'existence. Les amines se rapprochent, au point de vue chimique, des amides dérivées des acides ; les combinaisons oxygénées correspondantes, les phénols, possèdent, en effet, le caractère de véritables acides.

L'hydrogène transforme les amines phénoliques en amines cyclohexaniques correspondantes (v. ce nom), soit qu'on dirige le mélange de leurs vapeurs et d'hydrogène sur du nickel finement divisé maintenu à 190° ou qu'on le chauffe, en présence de nickel, sous forte pression. Ces amines cyclohexaniques ou cycloalcoylamines sont de véritables amines acycliques dont elles possèdent en particulier le caractère basique fortement prononcé.

Nous prendrons, d'une façon générale, pour l'étude détaillée des amines phénoliques, l'aniline comme type d'amine primaire.

Parmi les réactions auxquelles donnent lieu les amines phénoliques, les suivantes présentent un caractère de généralité :

1. Les métaux alcalins se dissolvent à chaud avec élimination d'hydrogène. Avec l'aniline, on obtient, en particulier, l'*aniline potassée* C_6H_5NHK et l'*aniline dipotassée* $C_6H_5NK_2$ (p. 98).

2. Les alcoylhalogènes se combinent aux anilines en donnant successivement naissance à des anilines secondaires et tertiaires et, enfin, à des *dérivés ammonium quaternaires* (t. I).

3. Les amines primaires (une ou deux molécules) se combinent à une molécule d'aldéhyde avec élimination d'eau (B. 25, 2020). Toutes les amines primaires fournissent avec le furfurool des combinaisons colorées en rouge intense.

4. Les amines phénoliques primaires libres et leurs sels se combinent à l'acide nitreux et cette réaction a été d'une importance capitale en ce qui concerne le développement de la chimie de la série cyclique. Il se forme dans cette réaction des *dérivés diazoamines* et *diazoïques* et ces derniers composés constituent les termes intermédiaires de la transformation des dérivés nitrés et des amines en un nombre considérable de produits de substitution de nature variée.

5. Les amines phénoliques primaires se comportent vis-à-vis du chlorure de thionyle de la même façon que les amines acycliques primaires (t. I) en donnant naissance aux *thionylanilines*.

6. Un des atomes d'hydrogène du groupe NH_2 se laisse très facilement substituer par les radicaux acides ; on obtient ainsi des anilides, composés correspondant aux amides (t. I). Les dérivés acétylés ou acétanilides, composés généralement bien cristallisés, sont parmi les anilides celles que l'on prépare le plus fréquemment (p. 109, etc.)

7. Les amines phénoliques primaires, comme les amines acycliques primaires, se combinent au chloroforme en présence des alcalis caustiques, en conduisant aux *carbylamines*.

8. Les amines primaires aromatiques se combinent au sulfure de carbone en donnant naissance, par élimination d'hydrogène sulfuré, à des *diarylthio-urées*, tandis que dans les mêmes conditions, les amines acycliques fournissent les sels d'ammonium des *acides alcoyldithiocarbamiques* (t. I).

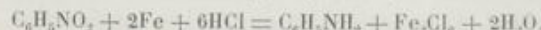
9. L'aniline, chauffée avec de la glycérine, de l'acide sulfurique et du nitrobenzène, fournit de la *quinoléine* (v. ce nom); les autres amines phénoliques primaires conduisent dans les mêmes conditions à d'autres bases de la série quinoléique et cette synthèse a présenté un intérêt extrême pour le développement de la chimie de la quinoléine. On obtient également des dérivés quinoléiques en condensant les amines phénoliques avec les aldéhydes acycliques, en présence d'acide chlorhydrique ou sulfurique (v. synthèses de la quinoléine).

10. Les amines phénoliques primaires chauffées avec les dérivés cétoniques α -halogénés conduisent aux *indols* (v. ce nom), en même temps parfois qu'à des *dérivés dihydropyraziniques* (v. ce nom).

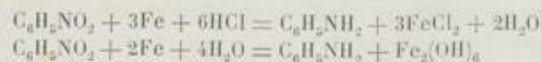
Aniline, phénylamine, aminobenzène, aminophène $C_6H_5NH_2$, F. — 8° E. 184°, D₄ 1,0361, huile à odeur faiblement aromatique, soluble dans 31 part. d'eau à 12,5° (B. 10, 709).

Historique. L'aniline a été obtenue pour la première fois par Unverdorben, en 1826, par distillation de l'indigo; il lui donna le nom de *crystalline* en raison de la facilité de cristallisation de ses sels. En 1834, Runge la retrouva dans le goudron de houille et lui donna le nom de *cyanol*, voulant rappeler la couleur bleue qu'elle fournit sous l'action d'une solution de chlorure de chaux. Fritzsche, en 1841, obtint par distillation de l'indigo avec une solution de potasse caustique une base qu'il désigna sous le nom d'*aniline* du nom de la plante d'où l'on extrait l'indigo, *Indigofera anil*. Dans le cours de cette même année, Zinin prépara le *benzidam* par réduction du nitrobenzène à l'aide de sulfure d'ammonium. L'identité des quatre bases fut démontrée par A. W. Hofmann en 1843 (A. 47, 37).

On prépare industriellement l'aniline en quantités considérables par réduction du nitrobenzène par le fer et environ 1/40 de la quantité théoriquement nécessaire d'acide chlorhydrique, d'après la réaction :



Il se forme vraisemblablement tout d'abord dans cette réaction $FeCl_2$ et la réduction du nitrobenzène s'effectue par le fer et l'eau, en présence du chlorure ferreux qui ne sert en quelque sorte que de support. Le métal finement pulvérisé et humide constitue l'agent actif de réduction directe (B. 27, 1436, 1815) :



On a vu précédemment quelles sont les différentes méthodes qui, en

dehors de la réduction du nitrobenzène, conduisent à l'aniline. D'autre part, dans la plupart des modes de formation généraux des amines phénoliques primaires (p. 91 à 95), c'est l'aniline qui a été prise comme exemple. Il en a été de même dans l'étude des principales propriétés chimiques de ces amines : action des métaux alcalins, des alcoylhalogènes, des aldéhydes, de l'acide nitreux, du chlorure de thionyle, des acides organiques, du chloroforme et des alcalis caustiques, de la glycérine, de l'acide sulfurique et du nitrobenzène, etc. (v. p. 95, 96). L'emploi de l'aniline en chimie organique est aussi fréquent que celui de l'ammoniac et nous la rencontrerons utilisée comme matière première pour la préparation d'un grand nombre de combinaisons aromatiques. Malgré ses propriétés faiblement basiques, elle précipite les sels de zinc, d'aluminium et d'oxyde de fer et, par suite de sa faible volatilité, déplace l'ammoniac de ses sels à chaud.

L'aniline est toxique. Elle constitue un dissolvant appréciable pour un grand nombre de corps, en particulier pour l'indigo.

L'aniline est très sensible vis-à-vis des agents d'oxydation. Elle se colore peu à peu à l'air en brun, en se résinifiant. Une solution de chlorure de chaux colore une solution d'aniline en violet pourpre (B. 27, 3263). Sous l'action de l'acide sulfurique et de quelques gouttes d'une solution de bichromate de potassium, l'aniline se colore en rouge, puis en bleu intense. Oxydée à chaud par une solution de chlorure de chaux ou par KMnO_4 à froid, l'aniline se transforme, en donnant naissance à toute une série de produits d'oxydation intermédiaires, en *nitrobenzène* (B. 26, 496; 31, 1522). L'acide chromique l'oxyde en *quinone* (v. ce nom), les chlorates en présence de certains sels métalliques en *noir d'aniline* (v. ce nom).

L'aniline se combine au nitrosobenzène en fournissant (p. 87) de l'azobenzène; de la même façon, elle se combine au nitrobenzène en présence d'alcalis caustiques pulvérisés en se transformant en *azobenzène* et *oxyde de phénazine* (B. 34, 2442).

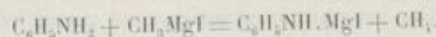
L'aniline est utilisée à la fabrication d'un grand nombre de matières colorantes et de produits employés en thérapeutique, par exemple *noir d'aniline*, *fuchsine*, etc., et, d'autre part, *antifébrine*, *antipyrine*, etc.

Sels d'aniline. — **Chlorhydrate**, on l'obtient absolument pur et sec en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution éthérée d'aniline, F. 198°, E. 243° (B. 31, 1698); on le trouve dans le commerce sous le nom de sel d'aniline, dissociable par l'eau. **Chloroplatinate**, aiguilles jaunes (alcool). **Chlorostannite** $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ et **chlorostannate** $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. **Sulfate** $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. **Hyposulfite** $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$; les amines primaires seules fournissent des hyposulfites normaux, à l'exclusion des amines secondaires et tertiaires (C. 1902 I, 303). **Nitrate**, tables rhombiques. **Oxalate**, prisme rhombiques. En dehors du chlorhydrate, l'aniline libre fournit également des sels doubles avec quelques sels métalliques; elle se combine d'autre part avec le trinitrobenzène en donnant un produit d'addition (p. 81).

Aniline potassée : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHK}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NK}_2$; ces composés n'ont pu être isolés à

l'état pur. Leur constitution se trouve établie par ce fait que le bromobenzène réagit sur le produit d'action de l'aniline et du potassium en donnant naissance à la di- et à la triphénylamine. Le sodium ne réagit sur l'aniline qu'à 200°. La formation du sel de sodium est facilitée par l'addition de petites quantités de cuivre, d'oxyde de cuivre, etc... (C. 1909 II, 1512); v. d'ailleurs acétanilide (p. 109) et monométhylaniline (p. 102).

Les dérivés organomagnésiens mixtes de l'aniline, par exemple C_6H_5NHMgI , s'obtiennent sous forme de précipités cristallins par action de l'aniline sur une solution étherée de dérivés organomagnésiens mixtes (C. 1903 I, 1024) :



Ils fixent CO_2 en fournissant des carbonates (B. 37, 3978); ils se combinent aux éthers sels en donnant naissance aux anilides correspondantes (C. 1904 I, 201; 1906 I, 1000).

Aminométhylbenzènes. — Un certain nombre de termes appartenant à ce groupe présentent une importance considérable par suite de leur emploi à la fabrication des matières colorantes, en particulier les o- et p-toluidines. La plupart des bases libres sont liquides à température ordinaire, mais elles fournissent très facilement des dérivés acétylés cristallisés (p. 108) lorsqu'on les chauffe avec de l'acide acétique cristallisable ou lorsqu'on les traite par le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique. Ces acétamides substituées, bien cristallisées, possèdent des points de fusion définis et conviennent, par suite, tout particulièrement à l'identification des bases à partir desquelles on les prépare si facilement. La détermination du point de fusion de l'amide acétique complète ainsi la détermination du point d'ébullition ou de fusion de la base elle-même. On obtient les aminométhylbenzènes par réduction des dérivés nitrés correspondants et par action de la chaleur sur les chlorhydrates des bases méthylées à l'azote, par exemple la diméthylaniline $C_6H_5N(CH_3)_2$ que l'on chauffe sous pression à haute température (p. 94).

Toluidines $CH_3.C_6H_4.NH_2$. Les trois toluidines sont isomères de la benzylamine $C_6H_5CH_2NH_2$, qui sera étudiée en même temps que l'alcool benzylique, et de la méthylaniline $C_6H_5NHCH_3$ (p. 102). La m-toluidine prend également naissance par réduction du chlorure de m-nitrobenzylidène, produit de transformation de la m-nitrobenzaldéhyde (B. 45, 2009; 48, 3398). La p-toluidine a été obtenue pour la première fois en 1843 par A.-W. Hofmann et Muspratt (A. 54, 1).

| | |
|----------------------|---|
| o-Toluidine, liquide | E. 197°; acéto-o-toluidine, F. 110°, E. 296°. |
| m-Toluidine, " | " 199°; acéto-m-toluidine, " 65°, " 303°. |
| p-Toluidine, F. 45° | " 198°; acéto-p-toluidine, " 153°, " 307°. |

La p-toluidine fixe une molécule d'eau en fournissant un monohydrate $CH_3C_6H_4NH_2.H_2O$, F. 41,5°, que l'on peut utiliser pour l'extraction et la purification de la base (C. 1908 I, 2092).

Les chlorhydrates des o-, m- et p-toluidines fondent à 215°, 228°, et 243° et distillent sans décomposition à 242°, 250°, 257° (B. 34, 1698).

Séparation de l'o- et de la p-toluidine. La nitration du toluène conduit aux o- et p-nitrotoluènes qui, par réduction, donnent naissance aux toluidines,

matières premières industrielles très importantes. On sépare l'o- de la p-toluidine en additionnant leur mélange d'une quantité d'acide sulfurique insuffisante à leur neutralisation totale et en soumettant ensuite le mélange à la distillation. La base para plus énergique reste à l'état de sulfate. On peut avoir également recours à la grande solubilité de l'oxalate d'o-toluidine (*J. pr. Ch.* [2] 14, 449) ou de l'o-acétotoluidine (*B.* 2, 433) pour les séparer des dérivés para correspondants. L'aniline, l'o- et la p-toluidine se laissent facilement séparer grâce à la façon différente dont leurs chlorhydrates se comportent vis-à-vis du phosphate monosodique (*B.* 19, 1718, 2728; comp. *B.* 29, II, 434).

On emploie dans la fabrication des couleurs d'aniline, les divers mélanges suivants :

Aniline pour bleu : aniline pure ;

Aniline pour rouge : mélange équimoléculaire d'aniline, d'o- et de p-toluidine ;

Aniline pour safranine : mélange d'aniline et d'o-toluidine, que l'on obtient à partir des « échappés de fuchsine ».

Les toluidines libres se transforment facilement par oxydation en dérivés azoïques (*B.* 26, 2772). En protégeant (en bloquant) le groupement NH_2 par combinaison avec un radical acide, par exemple le radical acétyle, on parvient à oxyder ensuite par action de KMnO_4 , le groupement méthyle à l'état de groupement carboxyle ; on transforme ainsi l'acétotoluidine en *acide o-acétamidobenzoïque* (*B.* 14, 263). Par chloruration, bromuration ou nitration de l'amidé acétique, le groupement substituant négatif vient de préférence se placer en position ortho par rapport au groupement acétamide (v. règles de substitution, p. 85).

L'o-toluidine, de même que l'aniline et contrairement à la p-toluidine, se colore en violet sous l'influence du chlorure de chaux et de l'acide chlorhydrique. Le perchlorure de fer sépare de la solution de chlorhydrate d'o-toluidine un composé bleu, le *bleu de toluidine*.

Xylidines $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$. Les 6 isomères que la théorie permet de prévoir sont tous connus :

| | | | | |
|---------------|-------------------|----------------------|----------------|----------|
| v-o-Xylidine | liquide, E. 223°; | <i>acétoxylidine</i> | correspondante | F. 134°; |
| as-o-Xylidine | F. 49°; E. 226°; | — | — | » 99°; |
| v-m-Xylidine | liquide, E. 216°; | — | — | » 170°; |
| as-m-Xylidine | liquide, E. 212°; | — | — | » 120°; |
| s-m-Xylidine | liquide, E. 220°; | — | — | » 144°; |
| p-Xylidine | F. 15°; E. 213°; | — | — | » 180°; |

Points de fusion et d'ébullition des chlorhydrates, v. *B.* 31, 1699.

La xylidine industrielle utilisée pour la préparation des colorants azoïques et que l'on obtient à partir de la diméthylaniline se compose principalement de m-xylidine et de p-xylidine (*B.* 18, 2664, 2919). Séparation des xylidines isomères, v. *C.* 1899 II, 1113.

Aminopolyméthylbenzènes $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$. Le produit industriel obtenu en chauffant le chlorhydrate de xylidine avec de l'alcool méthylique à 250° sous pression se compose essentiellement de s-pseudocumidine et de mésidine et est employé à la fabrication de colorants azoïques rouges (*B.* 15, 1011, 2895).

s-Pseudocumidine $[\text{5NH}_2, 1, 2, 4]$, F. 68°; E. 255°; dér. acétylé, F. 164° (*B.* 18, 92, 2661).

Mésidine [2NH₂,1,3,5], liquide, E. 230°; dér. acétylé, F. 216° (B. 18, 2229; 24, 3546).

Duridine [3NH₂,1,2,4,5], F. 75°, E. 261-262°; dér. acétylé, F. 207° (B. 42, 4460).

Isoduridine [4NH₂,1,2,3,5], F. 23°, E. 255°; dér. acétylé, F. 213° (B. 18, 1149).

Prehnidine [5NH₂,1,2,3,4], F. 64°, E. 260°; dér. acétylé, F. 170° (B. 21, 644, 905).

Aminopentaméthylbenzène, F. 151°, E. 277°; dér. acétylé, F. 213° (B. 18, 1825).

Aminoalcoylbenzènes. — On les obtient non seulement par réduction des dérivés nitrés correspondants, mais encore par *voie synthétique*, en chauffant l'aniline avec les alcools acycliques en présence de chlorure de zinc à 250-280° (comp. p. 94). Le groupe alcoyle se fixe toujours en para par rapport au groupe NH₂. En employant l'alcool isobutylique ou l'alcool isoamylique, on obtient respectivement les p-tert.butyl et p-tert.amylanilines; selon toute probabilité, il se forme intermédiairement dans cette réaction par élimination d'eau, de l'isobutylène et du β-isoamylène qui, sous l'influence des agents de condensation, se fixent sur l'atome de carbone para de l'aniline (B. 28, 407).

p-Aminoéthylbenzène C₈H₉NH₂, F. -5°, E. 216° (B. 22, 1847).

p-Aminopropylbenzène, E. 225°; dér. acétylé, F. 87° (B. 17, 1224).

p-Aminoisopropylbenzène, E. 223°; dér. acétylé, F. 102° (B. 21, 1159).

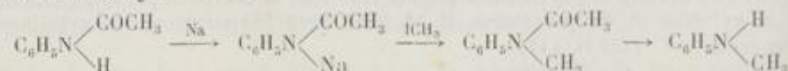
p-Amino-tert-butylbenzène, F. 17°, E. 240°; dér. acétylé, F. 172° (B. 24, 2974).

p-Aminoocetylbenzène, F. 19°, E. 310°; dér. acétylé, F. 93° (B. 18, 135).

B. Phénylcoylamines (amines phénoliques secondaires et tertiaires) et bases phénylammonium.

Phénylcoylamines. — *Modes de formation.* — 1. Les dérivés N-alcoylés de l'aniline et de ses homologues prennent naissance comme les dérivés acycliques des amines (t. I) par action des bromures et des iodures d'alcoyles sur les bases primaires, généralement dès la température ordinaire. On peut également les obtenir en chauffant le chlorhydrate ou, de préférence, le bromhydrate d'aniline (B. 19, 1939) avec les alcools à 250°; il se forme intermédiairement des chlorures ou des bromures d'alcoyles qui réagissent ensuite sur l'aniline.

2. Le mode de formation 1 conduit à un mélange des sels d'hydracides des mono- et dialcoylamines. Pour préparer les monoalcoylamines, on part des dérivés acétylés des bases primaires que l'on dissout dans le toluène ou le xylène et l'on introduit ensuite la quantité calculée de sodium dans la solution. Le sel de sodium blanc solide qui se forme avec dégagement simultané d'hydrogène réagit immédiatement sur les iodures alcooliques. Par saponification de l'alcoylacétanilide, on obtient l'alcoylaniline :



Séparation des bases primaires, secondaires et tertiaires. Le nitrite de soude réagit en milieu acide sur le mélange des bases en précipitant les bases secondaires sous forme de nitrosamines huileuses, tandis qu'il transforme les bases primaires en chlorures de diazonium solubles dans l'eau et les amines tertiaires en chlorhydrates de p-nitrosodialcoylanilines, également solubles. Les bases secondaires s'obtiennent à l'état libre à partir des

nitrosamines par action de l'étain et de l'acide chlorhydrique. On peut employer également à la séparation de ces bases les ferrocyanures (A. 190, 184) ou les métaphosphates correspondants (B. 10, 795; 22, 1005; 26, 1020).

Bases phénylalcylammonium. — Les phénylalcylamines tertiaires telles que $C_6H_5N(C_2H_5)_2$, sont encore susceptibles de se combiner aux alcylhalogènes en donnant naissance à des dérivés ammonium qui se transforment à leur tour, par action d'oxyde d'argent humide ou de chaux, en hydrates d'ammonium quaternaires : $C_6H_5N(C_2H_5)_3I$ conduit à $C_6H_5N(C_2H_5)_3OH$. Dans le cas des amines phénoliques homologues qui renferment les substituants en position ortho par rapport au groupement amine, la formation des bases quaternaires est très difficile ou même généralement impossible (B. 33, 345; comp. 34, 1129); ceci concorde d'ailleurs avec toute une série d'empêchements analogues par les substituants en ortho (v. par exemple p. 89). Un certain nombre de bases phénylalcylammonium renfermant trois radicaux alcooliques différents, par exemple l'hydrate de phénylméthylallyléthylammonium $C_6H_5(CH_2)(C_2H_5)(C_2H_5)NOH$, se laissent dédoubler par cristallisation fractionnée de leurs bromocamphosulfonates en combinaisons azotées optiquement actives (C. 1906 I, 1152). Ces combinaisons possèdent une tendance manifeste à l'auto-racémisation, lorsqu'elles se trouvent dissoutes en particulier dans les dissolvants hydroxylés, si bien que le pouvoir rotatoire disparaît à la longue.

Oxydes de dialcylanilines. — Ils prennent naissance par oxydation des dialcylanilines sous l'influence de l'eau oxygénée ou de l'acide oxysulfurique (B. 35, 1082) et correspondent à l'oxyde de triméthylamine (triméthylamin-oxyde) $(CH_3)_3NO$ (v. l. I) et aux oxydes d'alcylpipéridine (v. ce nom). La formation des oxydes de dialcylanilines est entravée par la présence dans la molécule de groupements méthyle en position ortho (B. 39, 4285). Ils fixent les acides en donnant des sels d'addition, par exemple chlorhydrate de diméthyl-phényloxyammonium $C_6H_5N(CH_3)_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{matrix}$; ils perdent facilement leur oxygène et, par suite, agissent comme de véritables oxydants. Par action de la chaleur sur l'oxyde de diméthylaniline ou sur son chlorhydrate, il se produit un dédoublement en diméthylaniline et oxygène; ce dernier agit ensuite comme oxydant en donnant naissance à des produits de dédoublement ultérieurs. L'oxyde de diméthylaniline chauffé avec de l'acide sulfurique concentré donne principalement naissance à l'o- et au p-diméthylaminophénol (B. 34, 12). Sous l'influence de l'acide nitreux ou de l'acide sulfureux, il se forme tout d'abord des produits d'addition qui se transposent immédiatement en dérivés substitués dans le noyau: nitrodiméthylaniline et acide diméthylanilinesulfonique (B. 32, 342, 1882).

L'oxyde de méthyléthylaniline $C_6H_5(CH_3)(C_2H_5)NO$ est dédoublé par action de l'acide bromocamphosulfonique en un mélange de bases lévogyre et dextrogyre. C'est le premier cas que l'on connaisse d'une combinaison de l'azote pentavalent existant sous deux formes actives, dans laquelle les 5 valences de l'azote ne soient pas saturées par des radicaux différents (B. 41, 3966; comp. également C. 1904 I, 438).

Propriétés physiques et chimiques. — Les combinaisons les plus importantes de ce groupe sont les méthyl- et éthylanilines. Récemment distillées, elles constituent des liquides incolores fortement réfringents qui se colorent peu à peu en brun à la lumière. Elles possèdent une odeur analogue à celle de l'aniline, mais plus désagréable.

Les **phénylmonoalcoylamines** ou **amines phénoliques secondaires** jouissent de propriétés analogues à celle des dialcoylamines (t. I). 1. Elles forment des sels et se combinent aux alcoylhalogènes en donnant les halohydrates des amines tertiaires correspondantes. 2. Par action des chlorures et des anhydrides d'acides, l'hydrogène imidique est substitué par des radicaux acides. On peut également obtenir ces mêmes combinaisons par la méthode 2, p. 100. 3. L'acide nitreux réagit sur les phényl-alcoylamines en conduisant à des nitrosamines (t. I).

Lorsque les **phényldialcoylamines** ou **amines phénoliques tertiaires** renferment un atome d'hydrogène aromatique en position para par rapport au groupement dialcoylamine, cet atome d'hydrogène jouit d'une mobilité remarquable et sur cette propriété reposent toute une série de réactions que l'on n'observe pas, ou tout au moins à un moindre degré, dans le cas des anilines primaires et secondaires. Avant toute autre, l'action de l'acide nitreux sur les phényldialcoylamines est d'une importance théorique et pratique considérable. L'acide nitreux transforme les phényldialcoylamines en dérivés p-nitrosés.

D'après cela, les amines phénoliques primaires, secondaires et tertiaires se différencient les unes des autres par la façon dont l'acide nitreux réagit sur elles :

1. Les phénylaminés primaires conduisent à des *dérivés diazoïques* ou des *dérivés diazoaminés*.

2. Les phényl-alcoylamines secondaires conduisent aux *nitrosamines*.

3. Les phényldialcoylamines tertiaires fournissent des *dérivés p-nitrosés*.

Un certain nombre d'autres réactions des phényldialcoylamines se trouvent indiquées à propos de la diméthylaniline.

Le tableau suivant renferme les points d'ébullition et les poids spécifiques des méthyl- et éthylanilines :

| | | |
|--------------------|--------------------|---------------------|
| Monométhylaniline, | liquide, E. 192° | D. 0,976 (15°). |
| Diméthylaniline, | F. 0,3° E. 192° | D. 0,9575 (20°/4°). |
| Ethylaniline, | liquide, E. 206° | D. 0,954 (18°). |
| Diéthylaniline, | liquide, E. 213,5° | D. 0,939 (18°). |

Les méthylanilines sont utilisées industriellement à la fabrication de matières colorantes dérivées de l'aniline; on les prépare par action de l'alcool méthylique à 220° sur le chlorhydrate d'aniline ou par action d'un courant de chlorure de méthyle sur l'aniline à l'ébullition.

Méthylaniline $C_6H_5NHCH_3$; elle se forme par réduction de la *phényl-carbylamine* (p. 111) et de la *formaldéhyde-aniline* (p. 105). Son chlorhydrate, F. 122°, s'obtient par action de HCl sec sur une solution étherée de la base (B. 30, 3134; C. 1898 II, 479). La méthylaniline ne se colore pas au contact d'une solution de chlorure de chaux. Chauffée à 330°, elle se transforme en p-toluidine. Phénylméthylnitrosamine, v. p. 135; méthylacétanilidé, v. p. 110.

La méthyl- et l'éthylaniline oxydées par l'eau oxygénée ou l'acide oxysulfurique perdent leurs groupes alcoyles en donnant naissance aux composés

suivants : β -phénylhydroxylamine, nitroso- et nitrobenzène, azoxy- et azobenzène, etc. (B. 35, 703).

La méthyl- et l'éthylaniline se combinent à la formaldéhyde et à l'acide chlorhydrique en donnant naissance à des dérivés $C_6H_5N(CH_3)CH_2Cl$ et $C_6H_5N(C_2H_5)CH_2Cl$ qui, par réduction, peuvent être transformés en diméthyl- et méthyléthylanilines (C. 1902 II, 340; 1905 I, 227).

Diméthylaniline $C_6H_5N(CH_3)_2$; on l'obtient aussi lorsqu'on chauffe le bromo- ou l'iodobenzène avec la diméthylamine à 250-260° (C. 1898 II, 478). Par action de l'acide chlorhydrique sec, elle fournit un mono- et un dichlorhydrate : $C_6H_5N(CH_3)_2.HCl$ et $C_6H_5N(CH_3)_2.2HCl$, composés cristallisés, déliquescents à l'air humide et perdant facilement une molécule d'acide chlorhydrique (B. 30, 3134). Iodhydrate, F. 112°, v. C. 1898 II, 479. Les hypochlorites ne la colorent pas. Elle se combine à l'iodure de méthyle en donnant naissance à l'iodure de triméthylphénylammonium $C_6H_5N(CH_3)_3I$. Par action de l'acide nitreux, elle se transforme en *p*-nitrosodiméthylaniline (p. 129), par action de l'acide nitrique en *p*-nitrodiméthylaniline. Elle se combine au bromure d'acétyle et au bromure de benzoyle en fournissant respectivement les acétyl- et benzoylmonométhylanilines à côté de bromure de triméthylphénylammonium (B. 19, 1947). L'eau oxygénée ou l'acide oxysulfurique l'oxydent en oxyde de diméthylaniline.

Oxyde de diméthylaniline. $C_6H_5N(CH_3)_2O$ (p. 101) F. 153°; picrate, F. 135°; chlorhydrate, F. 125°.

La diméthylaniline donne lieu à toute une série de réactions de condensation. Elle se combine au chloral en fournissant un dérivé de l'acide *p*-aminomandélique $(CH_3)_2N[4]C_6H_4[1]CH(OH).CCl_3$. Elle se combine à $COCl_2$ en donnant naissance à la tétraméthyl-*p*-diaminobenzophénone $[(CH_3)_2N[4]C_6H_4[1]]_2CO$, à l'éther orthoformique en présence de chlorure de zinc en fournissant l'hexaméthyl-*p*-leucauline $CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$, au phénylchloroforme en conduisant au vert *malachite* (v. ce nom), etc.

Les mono- et dialcoylanilines donnent lieu à des réactions identiques.

Méthyléthylaniline $C_6H_5N(CH_3)(C_2H_5)$, E. 201°. Sa combinaison avec CH_3I est identique à celle que l'on obtient par action de C_2H_5I sur la diméthylaniline; de la même façon, les deux produits obtenus en faisant agir respectivement C_2H_5I sur la méthyléthylaniline et la méthylpropylaniline sont respectivement identiques à ceux qui se forment par action de CH_3I sur la diéthylaniline et l'éthylpropylaniline (B. 19, 2785); conclusions que l'on peut tirer de ces faits relativement à l'équivalence des cinq valences de l'azote, v. B. 33, 1003. Par action d'une solution de potasse caustique à chaud sur ces iodures d'ammonium, le groupement alcoyle le plus lourd est généralement éliminé.

Oxyde de méthyléthylaniline $C_6H_5(CH_3)(C_2H_5)NO$, action de l'eau oxygénée sur la méthyléthylaniline; prismes incolores très hygroscopiques. Chlorhydrate, F. 124°; picrate, F. 148°. Dédoublément de la base en composants optiquement actifs, v. p. 101.

Alcoylénemono- et diphenyldiamines. Elles prennent naissance par condensation des amines phénoliques avec les dibromoparaffines; les dibromures 1,4 réagissent avec formation d'alcoylène-imines cycliques ou pyrrolidines (comp. t. I), lorsque la molécule ne contient pas de substituant en

position ortho par rapport au groupe amine (*empêchement stérique*, v. plus haut p. 101 et B. 32, 848, 2251).

Ethylèmonophényldiamine $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, E. 263°; on l'obtient à partir de la phtalimide potassée (B. 24, 2191). **Ethylènediphényldiamine** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, F. 65°. **Triméthylènediphényldiamine** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}[\text{CH}_2]_3\text{NHC}_6\text{H}_5$, E. 16 280-285°; elle se forme à côté de **triméthylènéphénylimine** (v. ce nom) par action de l'aniline sur le bromure de triméthylène. **1,4-Pentylènedi-o-toluidine** $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, E. 191-193°.

Un certain nombre d'autres alcoylènedianilines cycliques telles que $[\text{CH}_2]_2 \begin{matrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix} \text{CH}_2$, F. 124°, et $[\text{CH}_2]_3 \begin{matrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix} \text{CH}_2$, F. 87°, **diphénylhydroglyoxalines** et **-pyrimidines**, s'obtiennent par action des aldéhydes sur les alcoylènedianilines (B. 31, 3284; 32, 2256). **Diphényldiéthylènediamine**, *diphénylpipérazine*, v. pipérazines.

Alcoylidènediphényldiamines, alcoylidènedianilines. — On les obtient facilement par condensation des amines phénoliques (2 mol.) avec les aldéhydes acycliques (1 mol.) en milieu aqueux à froid. Elles sont dédoublées par les acides minéraux; les méthylènedianilines subissent une transposition en diaminodiphénylméthane lorsqu'on les chauffe avec HCl concentré ou avec les chlorhydrates d'amines correspondants, très probablement par formation intermédiaire d'aminobenzylanilines (v. C. 1896 II, 952; B. 33, 250; 41, 2145; v. aussi *transposition benzidinique*):



Les alcoylidènedianilines les plus simples se transforment facilement en alcoylidènemonoanilines (v. plus loin) et en produits de transformation correspondants (A. 302, 335; B. 36, 41).

Méthylènediphényldiamine $\text{CH}_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, F. 65°, E. 11 160°; elle fournit par oxydation à l'aide de l'acide oxysulfurique la diphényloxyformamide, à côté de différents produits de dédoublement (v. p. 114 et B. 35, 714); **méthylène-o₂-et p₂-ditolyldiamine**, F. 52° et 89°. **Ethylidènediphényldiamine** $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, F. 51°. **Trichloréthylidènediphényldiamine** $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, F. 107°.

Alcoylidènemonoanilines, alcoylidène-anilines. — Les alcoylidènemonoanilines se forment par condensation des amines phénoliques avec les quantités équimoléculaires d'aldéhydes acycliques; la réaction, extrêmement énergique, s'effectue avec élimination d'eau; les produits directs sont généralement des huiles instables qui se polymérisent aussitôt comme la formaldéhyde-aniline, ou bien s'aldolisent. L'acide sulfureux et les bisulfites réagissent sur les alcoylidène-anilines de la même façon que sur les aldéhydes; la réaction est toutefois plus compliquée dans le cas des dérivés des aldéhydes homologues supérieurs; l'éthylidène-aniline conduit de cette façon au composé $\text{CH}_3\text{CH} \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$ dont le sel de sodium s'obtient également

par action de l'aniline sur l'acétaldéhyde-sulfonate de sodium. Les alcoylidène-anilines simples aussi bien que les polymères fixent l'acide cyanhydrique en conduisant à des nitriles d'acides α -anilinoparaffinecarboniques qui s'obtiennent également par action de KCN sur les combinaisons bisulfiteuses et sur les cyanhydrines des aldéhydes et, enfin, par action directe des aldéhydes et de KCN sur les sels d'anilines (B. 37, 4073; 39, 986, 2796). Par contre, les produits de condensation aldolique ne fixent pas l'acide

cyanhydrique; ces composés se comportent beaucoup plutôt comme des bases secondaires diacides; ils fixent le brome et, par suite, doivent être vraisemblablement envisagés comme les dérivés dianilines des glycols éthyléniques isomères des aldols, par exemple $\text{CH}_2\text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CH}:\text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)$; ces composés se cyclisent facilement, par élimination d'aniline, en donnant naissance à des dérivés de la quinoléine (v. *synthèses de la quinoline* et B. 25, 2020; A. 316, 89; 318, 58; C. 1902 I, 911).

Anhydroformaldéhyde-aniline $(\text{CH}_2\text{NC}_6\text{H}_5)_2$, F. 140°; on l'obtient en faisant agir à froid l'aniline sur une solution d'aldéhyde formique; par réduction, elle se transforme en méthylaniline, par action de l'acide cyanhydrique, en anilino-acétonitrile. Les anhydroformaldéhyde-anilines se condensent avec les amines phénoliques en présence des chlorhydrates en conduisant à des aminobenzylanilines (C. 1900 I, 496):



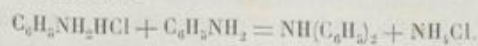
Ethylidène-aniline $\text{CH}_3\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_5$, huile; elle fixe HCN en fournissant l' α -anilino-propionitrile et se condense facilement en conduisant aux deux modifications stéréoisomères de la β -**anilino-butylidène-aniline** $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5).\text{CH}:\text{CHNHC}_6\text{H}_5$, F. 126° et 85°; la modification fondant le plus bas s'isomérisé facilement en modification fondant à température plus élevée. Toutes deux, sous l'influence des acides chlorhydrique ou acétique à chaud, donnent naissance à la quinoline, tandis que l'acide nitreux les transforme en dérivés dinitrosés correspondants, F. 161° et 120° (v. plus haut); le groupement aniline terminal s'élimine beaucoup plus facilement que le groupement médian. **Aldol-aniline**, *oxybutylidène-aniline* $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_5$, action de l'aniline sur l'aldol, huile colorée en rouge et très instable; sous l'influence du sulfure d'ammonium, elle donne naissance à la **thioaldolaniline** $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$, F. 92° (B. 29, 59). Homologues supérieurs, alcoylidène-anilines

et aldolanilines, v. B. 33, 3460; 34, 509; C. 1901 II, 582, etc...

C. Polyphénylamine.

Les modes de formation et les propriétés de ces dérivés seront étudiés à propos de la di- et de la triphénylamine.

Diphénylamine $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, F. 54°, E. 310°. 1. La diphénylamine, composé particulièrement important dans l'industrie des matières colorantes dérivées de l'aniline, a été obtenue en premier lieu, en 1864, par A. W. Hofmann par action de la chaleur sur le *bleu d'aniline*, la *rosaniline* et un certain nombre d'autres matières colorantes analogues (A. 132, 160). 2. Elle prend naissance lorsqu'on chauffe l'aniline avec le chlorhydrate d'aniline à 140° et c'est par ce procédé qu'on la fabrique industriellement en quantités considérables:



On prépare de la même façon les *ditolylamines* homologues, etc. (comp. C. 1903 I, 85). 3. L'aniline chauffée avec le bromobenzène en présence de poudre de cuivre ou d'iodure cuivreux, fournit de la diphénylamine avec des rendements satisfaisants. On l'obtient également à partir

de l'acétanilide sous forme de son dérivé acétylé qui par dédoublement fournit la base libre. 4. Les acides arylanthraniliques (v. ce nom) perdent CO_2 sous l'influence de la chaleur en donnant naissance à la diphénylamine (A. 355, 312). Ces deux dernières méthodes conviennent tout particulièrement à la préparation des diphénylamines asymétriques et substituées (B. 40, 454).

5. La diphénylamine prend naissance lorsqu'on chauffe un mélange d'aniline et de phénol à 260° en présence de chlorure de zinc. 6. Il en est de même lorsqu'on chauffe le phénol avec le phosphore PN_2H à $200-250^\circ$ (comp. C. 1900 I, 743). 7. On l'obtient également enfin en chauffant le bromobenzène avec l'aniline en présence de chaux sodée à $350-390^\circ$ (B. 27, R. 74).

La diphénylamine est un produit cristallisé à odeur assez agréable. Presque insoluble dans l'eau, elle se dissout, au contraire, facilement dans l'alcool et l'éther. C'est une base faible dont les sels sont dissociés par l'eau. L'hydrogène imidique est substituable par les métaux : diphénylamine potassée $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NK}$ (C. 1898 II, 1252).

La diphénylamine, oxydée par le permanganate de potassium ou le peroxyde de plomb en milieu acétonique ou benzénique, donne naissance à la tétraphénylhydrazine $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N.N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (v. ce nom et B. 39, 1500). D'autre part, le permanganate en solution alcaline l'oxyde en diphényl-p-azophénylène ou quinone-dianile $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=[\text{C}_6\text{H}_4]_2=\text{NC}_6\text{H}_5$ (B. 20, R. 719). Le chlore et le brome transforment la diphénylamine en dérivés de substitution tétra- ou hexahalogénés, l'acide nitrique en dérivé hexanitré (p. 128). L'acide sulfurique dissout la diphénylamine, et la solution se colore en présence de traces d'acide nitrique en bleu foncé : réaction caractéristique de l'acide nitrique. Chauffée avec

le soufre, la diphénylamine se transforme en thioldiphénylamine $\text{NH} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ (v. ce nom), base fondamentale des matières colorantes du groupe de la thioaniline; chauffée avec les acides gras à 300° , elle se transforme en acridines (v. ce nom), telles que $\text{N} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$. La diphénylamine est utilisée à la préparation

de la triphényltrosaniline (v. ce nom) ou bleu d'aniline.

Méthyl-diphénylamine $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, E. 292° (A. 235, 21).

Phényl-p-toluidine $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, F. 87° ; phényl-m-xylidine $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_3$ (CH_3)₂, F. 43° , méthodes 3 et 4.

Triphénylamine $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$, F. 127° , distillable sans décomposition; elle se forme lorsqu'on chauffe l'aniline dipotassée (p. 97) ou la diphénylamine sodée avec le bromobenzène (B. 18, 2156). On l'obtient très facilement en chauffant la diphénylamine avec l'iodobenzène en présence d'une petite quantité de cuivre en poudre ou par élimination de CO_2 dans la molécule de l'acide diphénylanthranilique (B. 40, 2448). Elle cristallise dans l'éther en grandes tables et se dissout dans l'acide sulfurique à chaud en donnant une coloration bleu foncé. Elle ne fournit pas de sel avec les acides. Par nitration, on obtient un dérivé trinitré qui conduit par réduction à la triaminotriphénylamine (B. 49, 759). Par action de COCl_2 sur la triphénylamine, on obtient de l'hexaphényltrosaniline (v. ce nom).

p-Tritolyllamine $(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{N}$, F. 117°, action du p-iodotoluène sur la p-ditolyllamine. Elle se combine au brome, à PCl_5 , SbCl_5 , etc., en fournissant des produits d'addition instables colorés en bleu, que l'eau dédouble en régénérant la tritolyllamine (B. 40, 1268).

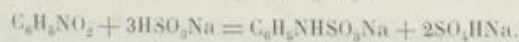
Dérivés anilinés des acides minéraux.

Thionylamines aromatiques. (Michaëlis). — Ces combinaisons qui correspondent aux alcoylthionylamines (v. l. I) s'obtiennent par action du chlorure de thionyle sur les bases primaires, réaction caractéristique de ces dérivés. Les thionylanilines sont des liquides généralement colorés en jaune qui bouillent sans décomposition, même à pression ordinaire et qui possèdent une odeur aromatique caractéristique rappelant en même temps celle du chlorure de soufre.

Thionylaniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{SO}$, E. 200°, D₁₅ 1,236. **Thionyl-o-chloraniline** E. 14, 207°; dérivé méta, E. 223°; dér. para, F. 36°, E. 137°. **Thionyl-o-bromaniline**, E. 46, 210°; dér. m., F. 32°; dér. p., F. 60°. **Thionyl-o-nitraniline**, F. 32°.

Thionyl-o-toluidine, E. 100, 184°; dér. m., E. 220°; dér. p., F. 7°, E. 224° (A. 274, 201) etc. Action du chlorure de thionyle sur les anilines tertiaires, v. A. 310, 137.

Acide phénylsulfamique $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHSO}_3\text{H}$, connu uniquement sous forme de sels; on l'obtient 1. par action de SO_2 ou ClSO_2H sur l'aniline en solution chloroformique (B. 24, 360), 2. en chauffant l'acide aminosulfonique avec l'aniline (B. 27, 1244), 3. par fixation de SO_2 sur la β -phénylhydroxylamine (p. 90), 4. par action du bisulfite ou de l'hydrosulfite de soude sur le nitrobenzène en solution aqueuse (C. 1904 I, 1380; 1906 H, 37):



L'acide phénylsulfamique est facilement dédoublé par les acides étendus avec formation de sels d'aniline, tandis que les acides concentrés le transposent en acides o- et p-aniline-sulfoniques (B. 30, 2274). **Acide p-tolylsulfamique**, précipité par les acides de la solution de son sel d'ammonium (B. 28, 3164). **Acide p-chlorophénylsulfamique** $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NHSO}_2\text{H}$; il se transpose sous l'influence de la chaleur en acide p-chloraniline-o-sulfonique (B. 34, 2748). Formation des acides phénylsulfamiques par action de SO_2 sur les amines phénoliques, v. C. 1898 II, 195. **Sulfanilide** $\text{SO}_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ (B. 24, 362).

Les phénylnitrosamines et phénylnitramines seront étudiées ultérieurement avant les dérivés diazoïques.

Phosphanilines. — Chlorure de phospho-azobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{PCL}$, F. 136-137°, action de PCl_5 sur le chlorhydrate d'aniline; il se combine au phénol en fournissant le phénoxyphospho-azobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)$, à l'aniline en conduisant à la phospho-azobenzène-anilide $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{P.NHC}_6\text{H}_5$ (B. 27, 490). **Dichlorure d'acide anilinophosphorique** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.POCl}_2$, F. 84°, action de POCl_3 sur le chlorhydrate d'aniline (B. 26, 2939). **Anilide orthophosphorique** $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{PO}$, F. 208° (A. 229, 334). **Oxyphospho-azobenzène-anilide** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.PO.NC}_6\text{H}_5$, F. 357°, produit ultime de l'action de POCl_3 sur l'aniline (B. 29, 716; A. 326, 129). Le pentachlorure de phosphore réagit sur le chlorhydrate d'aniline en conduisant au trichlorophosphanile, trichlorure d'anilinophosphine $\text{C}_6\text{H}_5\text{N.PCl}_3$ (B. 28, 2242; comp. C. 1902 II, 353).

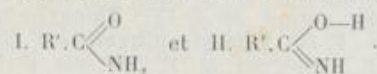
Chlorure de sulfophospho-azobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{PSCl}$, F. 149°, E. 280-290°, action de PSCl_3 sur le chlorhydrate d'aniline.

Arsénophénylamines, anilino-arsines. — Elles prennent naissance par action du chlorure ou du bromure d'arsenic sur l'aniline en milieu étheré ou chloroformique. **Dichlorure d'anilino-arsine**, F. 87°. **Dibromure d'anilino-arsine**, F. 112°. **Chlorure de dianilino-arsine** $(C_6H_5NH)_2AsCl$, F. 127°. **Anilino-arsénite de méthyle** $C_6H_5NHAs(OCH_3)_2$, E. 55° (A. 261, 279).

Silicotétraphénylamide $Si(NHC_6H_5)_4$, F. 137° (B. 22, R. 746); elle se transforme par action de la chaleur en **silicodiphénylimide** $Si(NC_6H_5)_2$ (C. 1903 I, 572).

Dérivés acidylés des amines phénoliques primaires et secondaires.

Nous avons indiqué au début du chapitre consacré aux acides gras (t. I), et en prenant l'acide acétique comme exemple, les dérivés azotés qui sont susceptibles de prendre naissance par substitution dans le groupe carboxyle. La première catégorie comprend les amides, auxquelles on peut d'ailleurs attribuer deux formules de constitution différentes :

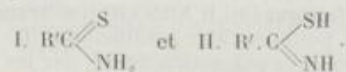


De la formule II dérivent les iminoéthers.

Un certain nombre de dérivés acycliques analogues peuvent être obtenus à partir de l'aniline et des amines primaires homologues. Les amides obtenues à partir des bases secondaires ne peuvent répondre qu'à la formule I. Dans le cas d'une amine primaire, les deux atomes d'hydrogène sont substituables par des radicaux acides.

L'introduction du deuxième groupement acidyle est facilitée par la présence dans le noyau de l'aniline de groupements substituants en position ortho qui, par contre, entravent la fixation du premier groupement acidyle (C. 1901 I, 836).

Aux amides correspondent les thio-amides et les isothio-amides :



A ces différentes classes de composés se rattachent les chlorures d'amides, les chlorures d'imides et les amidines.

Anilides d'acides acycliques monobasiques. — Les anilides ou phénylamides des acides acycliques prennent naissance à l'aide des mêmes modes de formation (t. I) que les autres amides : 1. par action de la chaleur sur les sels d'aniline des acides gras; par action de l'aniline : 2. sur les éthers sels, 3. sur les chlorures d'acides, 4. sur les anhydrides d'acides; 5. elles se forment, en outre, par action des éthers sels sur C_6H_5NHMgl (C. 1904 II, 201).

Les anilides sont des composés très stables, distillant généralement sans décomposition et qui se laissent directement chlorer, bromer et nitrer (p. 126). Elles peuvent être avantageusement utilisées à la caractérisation rapide des bases aromatiques. Sous l'influence des alcalis ou des acides à chaud, les anilides sont dédoublées en leurs composants. Par

ébullition avec le soufre, elles se transforment en benzothiazols (v. ce nom).

Les anilides secondaires, de même que les phénylcoylamines (p. 100) donnent naissance, sous l'influence de l'acide nitreux, à des nitroso-anilides (comp. p. 135). Ces mêmes composés, traités par le phénol et l'acide sulfurique, donnent la réaction des nitrosamines, mais les nitrosamines formées sont beaucoup moins stables que les nitrosamines des anilines secondaires; sous l'influence des agents de réduction, le groupement nitrosé se trouve de nouveau éliminé. Par action des hypobromites ou des hypochlorites, l'hydrogène à l'azote des anilides se laisse substituer par les halogènes: $C_6H_5.NCl.COCH_3$; ces dérivés halogénés à l'azote se transposent facilement, en particulier sous l'influence de l'acide chlorhydrique ou de la lumière solaire, en anilines substituées dans le noyau, par exemple $C_6H_5.NCl(COCH_3) \rightarrow Cl[4]C_6H_4.NHCOCH_3$ (B. 32, 3373; C. 1903 I, 21, 141).

Formanilide $C_6H_5NH.CHO$, F. 46°, E. 284° (A. 270, 279); on l'obtient à partir de l'aniline par ébullition avec l'acide formique ou chauffage rapide avec l'acide oxalique. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Sels et dérivés alcoylés. Sa solution aqueuse, traitée par une solution de soude, fournit la **formanilide sodée** $C_6H_5N:(CHONa)$ sous forme de précipité cristallin qui se combine à CH_3I en conduisant à la **méthylformanilide**

$C_6H_5N \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{cases}$, F. 12,5°, E. 253°. Ce dernier composé, chauffé avec de la potasse alcoolique ou de l'acide chlorhydrique, se dédouble en acide et méthylaniline (B. 21, 1107).

Formanilide argentique $C_6H_5N:CH(OAg)$; le nitrate d'argent la précipite de la solution alcoolique de son dérivé sodé; elle se transforme, sous l'action de l'iode de méthyle, en **méthylisoformanilide** $C_6H_5N:CHOCH_3$, E. 196°, qui, sous l'influence de la chaleur, se transpose en méthylformanilide isomère (B. 23, 2274; R. 639; comp. B. 33, 1470; C. 1899 I, 984). Par contre, le sel d'argent fournit des dérivés à l'azote par action des chlorures d'acides tels que le chlorure de benzoyle (B. 29, R. 1141). **Ethylisoformanilide**, *éthoxyméthylène-aniline* $C_6H_5N:CHOC_2H_5$, E. 212°; on l'obtient aussi par ébullition prolongée de l'aniline avec l'éther orthoformique, à côté de diphenylformamidine (p. 111) (A. 287, 360).

Acétanilide, *antifébrine* $C_6H_5NHCOCH_3$, F. 114°, E. 295°; on l'obtient par ébullition de l'aniline avec l'acide acétique cristallisable (B. 15, 1977; vitesse de réaction, *J. pr. Ch.* [2] 26, 208), par action du chlorure d'acétyle, de l'anhydride acétique ou de l'acide thioacétique sur l'aniline; ce dernier acide convient particulièrement à l'introduction de groupements acétyles dans les amines phénoliques (B. 35, 110). L'acétanilide se forme également par élimination de CO_2 dans la molécule de l'acide malonanilique (p. 124). Sa formation, enfin, à partir de l'acétophénone-oxime isomère sous l'influence de l'acide sulfurique à 100° est particulièrement intéressante (B. 20, 2581):



L'acétanilide se présente sous forme de petits feuillets blancs cristallins.

sant dans l'eau dans laquelle ils sont très difficilement solubles à froid. On l'utilise comme antithermique et antirhumatismal. Action de PCl_5 , v. A. 184, 86. Chauffée avec du soufre, elle fournit le bisthiazol (v. ce nom). **Bromacétanilide**, F. 131°; elle s'oxyde par fusion avec les alcalis au contact de l'air en *indigo* (v. ce nom).

Sels. Le chlorhydrate est dissocié par l'eau. Sous l'influence de la chaleur, il se transforme en diphenylacétamidine, flavaniline (v. ce nom) et diméthylquinoléine (B. 18, 1340). Traité par l'éthylate de sodium à chaud, il se décompose en éthylaniline et acétate de soude (B. 19, R. 680).

Acétanilide sodée $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}(\text{ONa})\text{CH}_3$, action du sodium sur une solution xylénique d'acétanilide; elle fournit, par action des iodures alcooliques, des monoalcoylacétanilides (B. 10, 328), à partir desquelles on peut obtenir les monoalcoylanilines (B. 23, 2587). Ces mêmes acétanilides se forment par action de l'anhydride acétique sur les bases secondaires; par contre, l'acétanilide, traitée par l'oxyde d'argent et l'iode de méthyle, ou encore chauffée avec le sulfate neutre de méthyle donne naissance au **phénylimido-acétate de méthyle**. $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array}$, E. 197° (C. 1901 I, 1053; A. 333, 293). **Acétanilide mercurique** $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCOCH}_3)_2\text{Hg}$ (B. 28, R. 113).

Méthylacétanilide, *exalgine*, F. 101°, E. 253° (antinévralgique). **Ethylacétanilide**, F. 54°, E. 258°. **n-Propylacétanilide**, F. 47°, E. 266° (B. 21, 1108).

Acétanilides substituées. Le chlore, le brome et l'acide nitrique réagissent sur l'acétanilide en donnant naissance à des dérivés o- et p- (p. 125).

Formylacétanilide $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{COH})(\text{COCH}_3)$, F. 56°, action du chlorure d'acétyle sur la formanilide mercurique (B. 29, R. 1155).

Diacétanilide $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{COCH}_3)_2$, F. 37°, E. 142°; on l'obtient soit en chauffant l'acétanilide avec le chlorure d'acétyle à 170-180° ou avec l'anhydride acétique (C. 1897 II, 548) soit, directement, par action d'un excès d'anhydride acétique sur l'aniline, soit, enfin, par ébullition du phénylsénevol avec l'anhydride acétique (B. 27, 91; 28, 1665); elle possède des propriétés physiologiques analogues à celles de l'acétanilide (B. 31, 2788). Transposition de la diacétanilide en p-acétamino-acétophénone: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NC}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$, v. C. 1902 II, 355; 1903 I, 1222.

Les dérivés acétylés se distinguent par la facilité avec laquelle ils cristallisent. Ils peuvent être utilisés à la caractérisation d'un grand nombre de bases aromatiques primaires et secondaires. C'est pour cette raison que les points de fusion d'un certain nombre de dérivés acétylés se trouvent indiqués à propos des bases correspondantes (p. 98, 99).

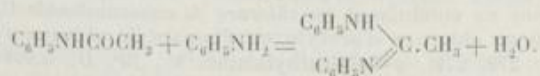
Thioanilides. — Elles prennent naissance par action de P_2S_5 sur les anilides, d' H_2S sur les amidines et les carbylamines ou des iodures d'alcoylmagnésium sur le phénylsénevol (p. 124). **Thioformanilide** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCS}$; elle fond à 137° en se décomposant en H_2S et phénylcarbylamine (B. 11, 338; A. 192, 85). Thioformanilides homologues, v. B. 18, 2292.

Thioacétanilide, F. 75°; elle se transforme, par oxydation à l'aide de ferri-cyanure de potassium, en *éthénylaminothiophénol* $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ (B. 19, 1072; thioanilides des acides gras homologues, B. 36, 587). **Méthylthioacétanilide**, F. 59°, E. 290°.

Méthylisothioacétanilide $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{SCH}_3 \end{array}$, E. 245°; **éthylisothioacétanilide**, E.

250°; on les obtient par action de l'alcoolate de sodium et des iodures alcooliques sur la thioacétanilide (v. *phényliso-thio-uréthanes*, p. 116 et *phényliso-thio-urées*, p. 117). Par agitation avec l'acide chlorhydrique, elles se transforment en chlorhydrate d'aniline et *éther thioacétique* (t. I) (B. 12, 1061).

Phénylamidines des acides formique et acétique. — En dehors des méthodes générales de formation des amidines qui ont été indiquées dans le tome I, les phénylamidines s'obtiennent également par action de PCl_5 ou d'acide chlorhydrique sur un mélange d'aniline et d'anilide par élimination d'une molécule d'eau (B. 15, 208, 2449) :



Ce sont des bases faibles qui se combinent à 1 équivalent d'acide chlorhydrique en donnant des sels. Par ébullition avec l'alcool, elles se dédoublent en aniline et anilides.

Diphénylformamidine, méthényldiphényldiamine $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CH}:\text{NHC}_6\text{H}_5$, F. 135°; elle se forme également en chauffant l'aniline avec le chloroforme ou l'acide formique à 180°, par action du sesquichlorhydrate d'acide cyanhydrique $(\text{CNH})_2$ (HCl)₂ sur l'aniline (B. 35, 2498) et par ébullition de la phénylcarbylamine $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$ avec l'aniline. Elle cristallise dans l'alcool en longues aiguilles et distille vers 250° en se dédoublant partiellement en benzonitrile et aniline.

Diarylformamidines : elles se distinguent des amidines des acides supérieurs par la facilité avec laquelle elles entrent en réaction; elles réagissent avec le groupement CH_2 de l'éther malonique, de l'éther acétylacétique et de substances analogues, avec élimination d'aniline et formation de dérivés anilino-méthyléniques tels que $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2$, éther anilino-méthylène-malonique $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}:\text{C}(\text{COCH}_2)_2$, éther anilino-méthylène-acétylacétique, etc. (B. 35, 2505).

Diphényloxyformamidine $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CH}:\text{N}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$; anhydre F. 131°; elle se forme par action de la β -phénylhydroxylamine sur la méthylisoformanilide (p. 109) ainsi que par élimination d' H_2O , sous l'influence du sulfate de cuivre anhydre, dans la molécule de la méthylène-diphénylhydroxylamine. L'anhydride acétique la transforme en diphénylurée $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}:\text{CO}:\text{NHC}_6\text{H}_5$ (B. 35, 1451, 1874).

Diphényl-éthénylamidine; elle fond à 131° et s'obtient par fixation de CH_2MgI sur la molécule de la carbodiphénylimide (v. ce nom). **Phényl-éthénylamidine** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$, action du chlorhydrate d'aniline sur l'acétonitrile (A. 184, 362; 192, 25) (t. I), liquide.

Phényliso-urétine $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}:\text{CH}:\text{NOH}$, F. 138° (décomp.), action de l'aniline sur le chlorure d'oximidoformyle (t. I) (B. 27, B. 745).

Phénylcarbylamines (t. I). — **Phénylcarbylamine** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}$; elle bout à 166° sous la pression ordinaire en donnant lieu à une polymérisation très marquée tandis qu'elle distille à 64° sous 20 mm. sans se décomposer. Liquide incolore, D_{15}^{20} 0,977, qui se colore rapidement en bleu clair, puis en bleu foncé et finalement se résinifie. La phénylcarbylamine se forme par action de la potasse alcoolique sur l'aniline et le chloroforme ainsi que par action de la chaleur sur la thioformanilide (p. 110). La phénylcarbylamine possède une odeur extraordi-

nairement piquante et provoquant les larmes; elle est douce d'une saveur amère et entraîne une salivation abondante et des maux de tête. Propriétés chimiques: 1. Chauffée à 220°, elle s'isomérise en benzonitrile C_6H_5CN . 2. L'hydrogène naissant la réduit en méthylaniline. 3. L'acide chlorhydrique en milieu étheré sec la transforme en chlorure de phénylimidoformyle. Elle se combine 4. à l'acide acétique cristallisable en fournissant la formanilide; 5. à H_2S à 100° en conduisant à la thioformanilide (l'acide thioacétique conduit à l'acétanilide: *B.* 32, 1423); 6. au soufre à 130° en fournissant le sénévol; 7. à l'aniline à 170° en fournissant la diphénylformanidine; 8. au chlore en donnant naissance au chlorure de phénylimidocarbonyle (p. 121); 9. à l'oxychlorure de carbone en conduisant au chlorure de mésozanilimide $C_6H_5N:CCl.CO.CCl:NC_6H_5$; 10. au chlorure d'acétyle en donnant le chlorure d'anilide pyruvique (Nef, *A.* 270, 274). o-Tolylcarbylamine, E_{18} 75°, D_{25} 0,968. p-Tolylcarbylamine E_{22} 99° (*B.* 27, R. 792).

Acides anilinoparaffinecarboniques. — Ces combinaisons donnent lieu à un certain nombre de réactions de condensations auxquelles participe parfois l'atome d'hydrogène benzénique en ortho par rapport à l'azote de telle sorte que l'on obtient des combinaisons hétérocycliques. Les acides prennent naissance lorsqu'on chauffe les acides halogénés correspondants avec les anilines (comp. *B.* 30, 2303, 2464, 3169; 31, 2678); leurs nitriles se forment à partir des alcoylidène-anilines: 1. par fixation directe d'acide cyanhydrique ou 2. par action de KCN sur leurs combinaisons bisulfiteuses (p. 104) (*C.* 1902 II, 315; *B.* 37, 4073); 3. en chauffant les cyanhydrines d'aldéhydes et de cétones avec l'aniline; 4. par action directe des sels d'aniline sur les aldéhydes et les cétones en présence de KCN (*B.* 39, 986, 2796).

Acide anilinoacétique, phénylglucocolle, phénylglucine $C_6H_5NHCH_2CO_2H$, F. 127°; on le prépare en chauffant l'acide chlor- ou bromacétique avec de l'aniline et de l'eau (*B.* 10, 2046; 21, R. 136). Ses éthers alcoylés s'obtiennent en chauffant l'aniline avec l'éther chloracétique ou avec l'éther dichlorovinyle en milieu aqueux (*C.* 1908 I, 1006; II, 358) ou par action de l'éther diazoacétique (v. t. I) sur l'aniline. Le nitrile, F. 43°, se forme à partir de l'anhydroformaldéhydeaniline 1. par action directe de l'acide cyanhydrique absolu ou 2. par action de KCN sur sa combinaison bisulfiteuse; 3. par action de l'aniline sur la formaldéhyde-cyanhydrine; 4. par action de la formaldéhyde et de KCN sur le chlorhydrate d'aniline (*C.* 1902 II, 315; 1903 I, 208; 1904 I, 1308). L'acide libre, chauffé à 150°, donne naissance à l'anhydride diphénylglucinique ou diphényldiacipipérazine $C_6H_5N \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \end{matrix} NC_6H_5$, F. 263° (*B.* 25, 2270). La phénylglucine possède un intérêt industriel considérable: fondue avec les alcalis caustiques ou mieux encore avec l'amidure de sodium, elle se transforme en indoxyle $C_6H_5 \begin{matrix} \text{C(OH)} \\ \text{NH} \end{matrix} \text{CH}$ qui s'oxyde facilement à l'air en indigo. L'anilino-acétate de calcium distillé avec le formiate de calcium, donne naissance à l'indol $C_6H_5 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{matrix} \text{CH}$ (v. ce nom).

L'aniline et l'acide chloracétique se combinent, d'autre part, en fournissant, à côté d'acide anilinoacétique, l'acide anilindiacétique $C_6H_5N(CH_2COOH)_2$, F. 150-155°; ce dernier acide s'oxyde sous l'influence de $KMnO_4$ en formylphénylglucine $C_6H_5N(CHO)CH_2COOH$, F. 125°, que l'on obtient plus facilement en chauffant la phénylglucine avec l'acide formique (*B.* 34, 1647). Anhydride

anilindiacétique $C_6H_5N(CH_2CO)_2O$, F. 148° (B. 25, 2272). **Imide** $C_6H_5N(CH_2CO)_2NH$, F. 158° (B. 22, 1809); **anile** $C_6H_5N(CH_2CO)_2NC_6H_5$, F. 152° (B. 22, 1802).

La **monoanilide diglycolique** $O \begin{matrix} \diagup CH_2CONHC_6H_5 \\ \diagdown CH_2CO_2H \end{matrix}$, F. 118°, est isomère de l'acide

anilindiacétique et s'obtient par action de l'anhydride diglycolique sur l'aniline. Elle se combine au chlorure d'acétyle en fournissant l'**anile diglycolique** $O(CH_2CO)_2NC_6H_5$, F. 116°, isomère de l'anhydride anilindiacétique (A. 273, 66). **Mono- et dianilide thiodiglycolique**, v. A. 273, 70.

Méthylphénylglycine $C_6H_5(CH_2)NCH_2COOH$; on la prépare en chauffant l'acide chloracétique avec la méthylaniline. Le nitrile, F. 226°, s'obtient par action de la méthylaniline sur la formaldéhyde-cyanhydrine. **Amide**, F. 163° (B. 37, 2636).

Diméthylphénylbétaine $C_6H_5N(CH_3)_2CH_2COO + H_2O$, F. 124°; on l'obtient par condensation de l'acide chloracétique avec la diméthylaniline. Par action de la chaleur, elle se transpose en **méthylphénylglycocolate de méthyle**, E. 10, 441° (B. 37, 415).

o-Nitrophénylglycine $NO_2 \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ \diagdown \end{matrix} (CH_2)NCH_2CO_2H$, F. 193°, (comp. *quinoxalines*).

Acide α -anilinopropionique, *phénylalanine* $C_6H_5NHCH(CH_3)COOH$, F. 162°; on l'obtient soit par action de l'acide cyanhydrique sur l'éthylidène-aniline, soit à partir de son nitrile, produit d'action de l'aniline sur l'éthylidène-cyanhydrine (B. 15, 2036; 23, 2010; 25, 2032). **Acide α -anilino-isobutyrique** $C_6H_5NH(CH_3)_2COOH$, F. 185°; **nitrile**, F. 94° (B. 39, 989). **Éther β -anilinopropionique**, E. 18, 175°, à partir de l'éther β -iodopropionique (B. 29, 514); les β -anilinoacides se forment également par action de l'aniline sur les acides oléfine-carboniques (B. 36, 1262).

Acide dianilinoacétique $(C_6H_5NH)_2CHCOOH$, F. 88-93°; il se forme par action de l'aniline sur l'acide diacétylglyoxylique et perd facilement une molécule d'aniline en conduisant à l'acide anilglyoxylique. Chauffé avec l'aniline et le chlorhydrate d'aniline, il se transforme en acide p,p-diaminodiphénylacétique (v. ce nom) (B. 41, 3031, 4264).

Dérivés anilines des acides cétoniques. — **Anilide pyruvique** $CH_3COCONHC_6H_5$, F. 104°. **Chlorure d'anilide pyruvique** $CH_3CO.CCl:NC_6H_5$, E. 12, 136°, action du chlorure d'acétyle sur la phénylcarbylamine (p. 414) (A. 270, 299).

Acide anilpyruvique $C_6H_5N:C \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$, F. 122° (décomp.); il se forme par action de l'aniline sur l'acide pyruvique en milieu étheré (A. 263, 126) et se transforme facilement en *acide anilvitonique*, dérivé de la quinoléine.

Anilide acétylacétique $CH_3CO.CH_2CONHC_6H_5$, F. 85°; il s'obtient par action de l'aniline sur l'éther acétylacétique à 130° et se condense, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, en γ -*méthylcarbostyrile* (v. ce nom). **Éther anilacétylacétique**, *éther β -phénylaminobutyrique* $C_6H_5N:C \begin{matrix} \diagup CH_2CO_2C_6H_5 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$ ou *éther β -anilinoacrotonique* $C_6H_5NHC \begin{matrix} \diagup CHCO_2C_6H_5 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$, E. 16, 155°; il se forme par action de l'aniline sur l'éther acétylacétique à température ordinaire et fixe l'acide cyanhydrique de la même façon que les alcoylidène-anilines (p. 104), ce qui concorde avec la première formule (B. 35, 2080). Les alcalis et les acides le dédoublent en ses composants. Chauffé sous pression ordinaire, il se condense en γ -*oxyquinaldine* (v. ce nom) et *acide phényllutidoncarbonique* (v. ce nom) (B. 20, 947, 1398; 22, 83). Les dérivés tolylaminés se comportent de la même manière (B. 21, 523).

Dérivés anilines de l'acide carbonique. — Les nombreuses combinaisons qui appartiennent à ce groupe sont étudiées dans le même ordre que les dérivés aminés et alcoylaminés de l'acide carbonique (t. I); on peut ainsi plus facilement les rapprocher les uns des autres et les comparer entre eux.

Acide carbanilique, acide phénylcarbamique, inconnu à l'état libre. On l'obtient sous forme de ses sels par action des solutions alcalines ou alcalinoterreuses extrêmement étendues sur l'isocyanate de phényle (p. 120). Lorsqu'on essaie de mettre l'acide correspondant en liberté, même par action de l'acide carbonique, les sels se déboulent immédiatement en CO_2 et aniline (*J. pr. Ch.* [2] 73, 177). Ses éthers, les **phényluréthanes**, prennent naissance 1. par action de l'aniline sur les éthers chlorocarboniques (B. 18, 978); 2. par action de l'isocyanate de phényle sur les alcools (B. 3, 654); 3. par action des alcools sur les chlorures d'urées (B. 24, 2108); 4. par action des alcools sur la benzoylazide (v. t. I et B. 29, R. 181). **Éther méthylque** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.COOCH}_3$, F. 47°; il se transforme par action de l'acide sulfurique en éther aminosulfobenzolique (B. 18, 980). **Éther éthylique**, F. 52°.

Chlorures d'urées. — Ils se forment par action de l'oxychlorure de carbone sur les bases aromatiques secondaires en milieu benzénique (B. 23, 424). **Chlorure de phénylurée** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.COCl}$, F. 59°; **bromure**, F. 67°, v. B. 23, R. 777. **Chlorure de méthylphénylurée** $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N.COCl}$, F. 88°, E. 280°. **Chlorure de diphenylurée** $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N.COCl}$, F. 85°. Ils se condensent avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium, en donnant naissance aux amides de l'acide benzoïque (B. 20, 2118; 24, 2108), comp. synthèses des acides aromatiques. Par action du sodium en milieu étheré, ils fournissent le **chlorure de di-p-tolylurée**, F. 102°, oxamide tétrasubstituée (p. 123) (B. 25, 1819, 1825).

Phénylurées. — **Phénylurée** $\text{NH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5$, F. 144°; elle se forme 1. à partir de l'acide cyanique et de l'aniline par évaporation d'une solution de chlorhydrate d'aniline en présence d'isocyanate de potassium (B. 9, 820); 2. par action de l'ammoniac sur l'isocyanate de phényle (p. 120).

Alcoylphénylurées sym.: elles prennent naissance par action de l'aniline sur les éthers isocyaniques ou de l'isocyanate de phényle (p. 120) sur les alcoylamines. **Ethylphénylurée sym.** $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCONHC}_6\text{H}_5$, F. 99°.

Alcoylphénylurées asym.: action de l'isocyanate de potassium sur les chlorhydrates d'alcoylanilines: **Ethylphénylurée asym.**, F. 62°.

Diphénylurée sym., carbanilide $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, F. 235°, E. 260°; elle se forme 1. par action de l'oxychlorure de carbone sur l'aniline (B. 16, 2301); 2. par action de l'isocyanate de phényle sur l'aniline (A. 74, 15); 3. par action d'oxyde de mercure ou d'une solution alcoolique de potasse sur la diphenylthio-urée sym. (A. 70, 148); 4. par action de l'aniline sur l'urée à 170°; 5. par action de l'aniline sur la monophénylurée à 190° (B. 9, 820); 6. par action de l'aniline sur le carbonate neutre de phényle à 170° (B. 18, 516); 7. en chauffant l'oxanilide avec HgO (M. 25, 373); 8. par action de l'eau sur l'isocyanate de phényle. La diphenylurée se présente sous forme d'aiguilles soyeuses, facilement solubles dans l'alcool et l'éther, difficilement solubles dans l'eau.

Diphénylurée asym. $\text{NH}_2\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, F. 189°; elle se dédouble sous l'action de la chaleur en diphenylamine et acide cyanique. On l'obtient par action de l'ammoniac alcoolique à 100° sur le chlorure de diphenylurée.

Triphénylurée $C_6H_5NH.CO.N(C_6H_5)_2$, F. 132°, et **tétraphénylurée** $(C_6H_5)_2N.CO.N(C_6H_5)_2$, F. 183°, à partir du chlorure de diphenylurée (B. 37, 963).

Alcoylène-phénylurées cycliques (v. I. I). — **Ethylène-phénylurée** v. B. 24.

2192. **Triméthylène-phénylurée** (B. 23, 1173). **Ethylène-carbanilide** $CO \begin{matrix} \diagup N(C_6H_5)CH_2 \\ \diagdown N(C_6H_5)CH_2 \end{matrix}$ F. 183° (B. 20, 784). **Triméthylène-carbanilide**, F. 153° (B. 20, 783).

N-Phényluréides des acides monobasiques. — **Acétylphénylurée** $CH_3CONH.CO.NHC_6H_5$, F. 183°, action de l'anhydride acétique ou du chlorure d'acétyle sur la phénylurée (B. 8, 1181) et de l'isocyanate de phényle sur la N-chloracétamide (C. 1904 I, 244). **Acétyldiphénylurée** $C_6H_5NH.CO.N(COCH_3)C_6H_5$, F. 115° (B. 17, 2882).

Uréides des acides alcools. — **Glycolylphénylurée**, *phénylhydantoïne*, F. 194°, action de la phénylglycine sur l'urée à 160°, ou de l'aniline sur la chloracétyluréthane (C. 1899 II, 420; J. pr. Ch. [2] 66, 231; homologues v. C. 1906 I, 461). **Diphénylhydantoïne**, F. 139° (B. 25, 2274).

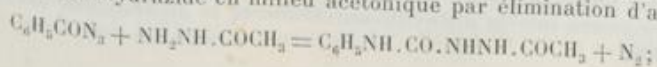
Dérivés de la pseudophénylurée. — Ils se forment par action des alcools et de HCl sur les phénylcyanamides (p. 124) de la même façon que les imido-éthers à partir des nitriles: **méthylphényliso-urée** $C_6H_5NHC(OCH_3):NH$, v. C. 1901 II, 949. **Ethylphényliso-urée** $C_6H_5NH.C(OC_2H_5):NH$, E. 19 138°. **Ethylphénylméthyliso-urée** $C_6H_5N(CH_3).C(OC_2H_5):NH$, E. 21 137° (B. 32, 1494; 33, 807). — **Ethyl-diphényliso-urée**, *ether anilinophénylcarbamique* $C_6H_5N:C(OC_2H_5)NHC_6H_5$, huile, E. 20 200°. **Méthyliditolyliso-urée**, F. 48°, E. 11 199°; ces composés se forment par action de l'alcool à 180-190° ou mieux des alcoolates de sodium sur les carbodiphénylimides (p. 122) et fournissent avec HCl des produits d'addition; les acides les dédoublent très facilement tandis que les alcalis et les amines restent, au contraire, sans action (C. 1899 I, 828).

Triphénylchlorocarbamidine $ClC \begin{matrix} \diagup NC_6H_5 \\ \diagdown N(C_6H_5)_2 \end{matrix}$, F. 92°; elle se forme par action de PCl_5 sur la triphénylurée et fournit avec l'éthylate de sodium l'O-éthylisotriphénylurée $C_6H_5N:C(OC_2H_5)N(C_6H_5)_2$, F. 49° (B. 37, 964).

N-Phényluréides de l'acide carbonique. — **Ether phénylallophanique** $C_6H_5NH.CO.NHCO_2C_2H_5$, F. 120° (J. pr. Ch. [2] 32, 18). **Acide diphénylallophanique** v. B. 4, 246. **Phénylbiuret sym.** $C_6H_5N:(CONH)_2$, F. 192°, action de PCl_5 sur la phénylurée. **Phénylbiuret asym.** $C_6H_5NH.CONH.CO.NH_2$, F. 167° (A. 352, 73). **Diphénylbiuret** $C_6H_5NH.CONH.CO.NHC_6H_5$, F. 210° (B. 4, 265), s'obtient en chauffant l'éther allophanique ou le biuret avec l'aniline. **Triphénylbiuret**, F. 147° (B. 4, 250).

Dérivés N-phényl-hydroxylaminiques et -hydraziniques de l'urée. — **Phénylhydroxylurée** $C_6H_5NH.CO.NHOH$; elle fond à 140° en se décomposant et s'obtient par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'isocyanate de phényle (A. 263, 264).

Phénylsemicarbazide, *hydrazide phénylcarbamique* $C_6H_5NH.CO.NH.NH_2$, F. 120°, isomère de la phénylhydrazide carbamique (v. ce nom); elle se forme 1. à partir de son dérivé acétylé, F. 169°, qui s'obtient lui-même par ébullition de la benzazide avec l'acéthydrazide en milieu acétonique par élimination d'azote:



2. par dédoublement de l'acétone-phénylsemicarbazone $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{NNH}.\text{CO}.\text{NHC}_6\text{H}_5$, que l'on obtient facilement en chauffant l'acétone-semicarbazone avec l'aniline (B. 38, 831); 3. par action de l'hydrate d'hydrazine sur la phénylurée. **Hydrazodicarbonilide** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}.\text{CO}.\text{NHNH}.\text{CONHC}_6\text{H}_5$, F. 245°, action de la chaleur sur la phénylsemicarbazide; elle s'oxyde par action de l'acide nitrique en **azodicarbonilide** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO}.\text{N}:\text{N}.\text{CONHC}_6\text{H}_5$, F. 183°. **Azide phénylcarbamique** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}.\text{CON}_3$, F. 104°; elle se dédouble par l'eau ou l'alcool, au contraire d'autres azides, en acide azothydrique et acide carbamique ou leurs éthers (J. pr. Ch. [2] 58, 203).

Dérivés phénylés des acides thiocarbamiques et de la thio-urée. — **N-Phénylthiocarbamate de méthyle** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}.\text{COSCH}_3$, F. 83°, et **éther éthylique**, F. 74°; on les obtient en chauffant les éthers iminophénylthiocarbamiques (p. 118) avec de l'acide sulfurique étendu à 180° (B. 15, 339).

Phénylthio-uréthane, xanthogène-anilide, éther thiocarbanilique $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCS}.\text{OC}_2\text{H}_5$ ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}(\text{SH})\text{OC}_2\text{H}_5$, F. 71°; on l'obtient par action de l'alcool à 120° ou de la potasse alcoolique sur le phénylsénevol. Elle donne naissance, par action des bases primaires et secondaires, aux phénylthio-urées. Par distillation, elle se dédouble en phénylsénevol et alcool (B. 15, 1307, 2164). Le ferricyanure de potassium l'oxyde en milieu alcalin en *éthoxy-sénevol* ou *éthoxy-benzothiazol* $\text{C}_6\text{H}_5\left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{S} \end{array} \right\rangle \text{C}.\text{OC}_2\text{H}_5$ (v. ce nom). Elle se dissout de la même façon que les phénylthio-urées (v. plus loin) dans les alcalis et fournit également des combinaisons métalliques avec l'argent, le mercure et le plomb.

Acide phényliminothiocarbonique $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}\left\langle \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{SH} \end{array} \right\rangle$; il n'est pas connu à l'état libre, mais ses éthers s'obtiennent par action des iodures alcooliques sur les combinaisons métalliques des phénylthio-uréthanes ou sur les phénylthio-uréthanes libres; les thioacétanilides (p. 110) et les phénylthio-urées (v. plus loin) se comportent de la même façon. **Éther éthylméthylique** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}\left\langle \begin{array}{c} \text{O}_2\text{CH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{array} \right\rangle$, F. 260° (décomp.); éther diéthylique, F. 30° (A. 207, 148).

Dérivés de l'acide phényldithiocarbamique. — L'acide libre se décompose lorsqu'on tente de le séparer de son sel de potassium, en anilide et sulfure de carbone. Son sel de potassium $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSSK}$ s'obtient, par ébullition du xanthogénate de potassium avec l'aniline, sous forme de cristaux jaune d'or (B. 24, 3022). Le sel d'ammonium $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSSNH}_4$ se forme par condensation de l'aniline avec le sulfure de carbone et l'ammoniaque (J. pr. Ch. [2] 65, 369). Autres arylthiocarbamates v. B. 40, 2970.

Phényldithiocarbamate de méthyle, F. 87° et **phényldithio-uréthane**, F. 60°; on les obtient en chauffant le phénylsénevol avec les mercaptans; inversement, ils régénèrent ces composants lorsqu'on les chauffe à des températures élevées. Ils se dissolvent dans les alcalis. **Ethylphényldithio-uréthane** $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{NCSSC}_2\text{H}_5$, F. 68°, E. 310°, action de CS_2 à 160° sur la diphenylpseudo-éthylthio-urée (comp. p. 118). Cette combinaison est très stable, n'est plus soluble dans les alcalis et ne perd pas son soufre même sous l'action de HgO ou d'une solution alcaline de plomb. Chauffées avec de l'iode de méthyle, les phényldithio-uréthanes fournissent des produits d'addition de la même manière que la phénylthio-uréthane et la diphenylthio-urée (B. 15, 568, 1308).

Sulfure phénylthiuramique $S(CSNHC_6H_5)_2$, F. 137° (B. 24, 3023).

Chlorure de méthylphénylthiocarbamyle $(CH_3)C_6H_4N.CSCl$, F. 35°, action du thiophosgène sur la méthylaniline (B. 20, 1631).

Phénylsulfo- ou thio-urées. — **Phénylthio-urée** $NH_2CSNHC_6H_5$, F. 154°, action de l'ammoniac sur le phénylsénevol ou du carbonate de plomb sur le phényldithiocarbamate d'ammonium (v. plus haut) (J. pr. Ch. [2] 65, 369). Par ébullition en présence de nitrate d'argent, elle se transforme en phénylurée (p. 114), en présence de HgO , en phénylcyanamide. Traitée par le brome en milieu chloroformique, la phénylthio-urée réagissant sous sa pseudoforme fournit le bromure d'un disulfure $C_6H_5N:C(NH_2)SSC(NH_2):NC_6H_5$, F. 128° (B. 34, 3130); elle s'unit à l'iodure de méthyle en conduisant à l'iodhydrate de la N-phénylméthylpseudothio-urée (p. 118); par action de l'anhydride acétique, on obtient tout d'abord la **phénylacétylthio-urée** asym. instable $C_6H_5N(COCH_3)CSNH_2$, F. 145°, qui se transforme déjà lorsqu'on la chauffe au-dessus de son point de fusion, en forme sym. $C_6H_5.NH.CSNHCOCH_3$, F. 171° (C. 1902 I, 1300; 1908 I, 1341). Ces réactions peuvent être appliquées d'une façon générale aux thio-urées aromatiques.

Diphénylthio-urée sym., **thiocarbamilide** $CS(NHC_6H_5)_2$, F. 151°, aiguilles brillantes incolores, qui se dissolvent facilement dans l'alcool (B. 19, 1821). Elle se forme 1. par action d'aniline sur le phénylsénevol en milieu alcoolique (p. 121); 2. par ébullition d'aniline et de CS_2 avec départ d' H_2S . L'addition de soufre ou d'eau oxygénée facilite considérablement la formation de l'urée (B. 39, 4369).

Les réactions de la diphénylthio-urée ont été étudiées en détail: 1. l'iode la transforme en phénylsénevol (p. 121) et α -triphénylguanidine (p. 119). 2. Par ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré, elle se dédouble en phénylsénevol et aniline. Les arylsulfo-urées mixtes, telles que $C_6H_5NH.CS.NH.C_6H_4C_2H_5$, fournissent dans ce dédoublement deux sénevol différents et deux bases différentes (B. 46, 2016). 3. Par désulfuration sous l'influence de HgO , elle se transforme en diphénylurée sym. (p. 114). 4. En milieu benzénique, elle fournit, par action de HgO , la carbodiphénylimide (p. 122). 5. L'ammoniac et PbO la transforment en diphénylguanidine, l'aniline en triphénylguanidine, l'hydroxylamine en oximinodiphénylurée ($C_6H_5NH_2C:NOH$), l'hydrate d'hydrazine en présence des alcalis en aminodiphénylguanidine (p. 119) etc.

Les phényl- et s-diphénylthio-urées se dissolvent dans les alcalis en donnant des sels dans lesquels le métal se trouve uni au soufre (v. thioacétanilide, p. 110).

Alcoylphénylthio-urées, v. B. 17, 2088; 23, 815; 26, 1686. **Diphénylthio-urée** asym., F. 198°, à partir du sulfocyanate de diphénylamine (B. 26, 607).

Triphénylthio-urée, F. 152° (B. 17, 2092). **Tétraphénylthio-urée** $(C_6H_5)_4N.CS$, F. 195°; on l'obtient en chauffant la **triphénylguanidine** avec CS_2 (p. 119) (B. 15, 1530).

Phénylthiohydantoïnes. — Le composé primitivement désigné sous les noms de thio- ou sulfohydantoïne, n'est autre que la pseudothiohydantoïne; par contre, les phénylthiohydantoïnes sont connues (B. 24, 3278):

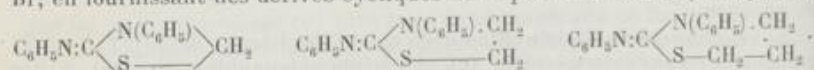
Phényl- α -méthylthiohydantoïne $SC \begin{matrix} \diagup N(C_6H_5).CO \\ \diagdown NH-CHCH_3 \end{matrix}$ ou $HSC \begin{matrix} \diagup N(C_6H_5).CO \\ \diagdown N-CHCH_3 \end{matrix}$, F. 184°; on l'obtient par fusion d'un mélange de phénylsénevol et d'alanine.

Dérivés phénylés de la pseudothio-urée. — On obtient des combinaisons de ce genre, par exemple à partir de la phényl- et de la s-diphénylthio-

urée, par action des iodures alcooliques et de la potasse caustique ou encore en les chauffant avec les iodures ou bromures alcooliques en solution dans l'alcool (B. 25, 48). Dans ce dernier cas, il se forme l'iodhydrate d'une base qui, séparée par une solution de carbonate de potasse, est susceptible de se combiner de nouveau à un alcoylhalogène. Chauffés avec de la potasse alcoolique, les thioéthers iminophénylcarbamiques se dédoublent en mercaptans.

N-Phénylméthylpseudothio-urée, *iminophénylthiocarbamate de méthyle* $C_6H_5NH \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CSCH_3$, F. 71°. **Diphénylpseudométhylthio-urée sym.**, *phénylmino-phénylthiocarbamate de méthyle* $C_6H_5NH \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C.SCH_3$, F. 110°. Ces deux composés fournissent, lorsqu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique étendu, l'éther méthylique de l'acide thiophénylcarbamique (p. 116), ce qui fixe la position du groupe méthyle à l'atome de soufre. Sous l'influence de l'ammoniac alcoolique à 120°, ils donnent naissance à des phénylguanidines (p. 119) et au mercaptan. Chauffée avec CS_2 , la diphénylpseudométhylthio-urée se transforme en phénylsénevol (p. 121) et éther phényldithiocarbamique (p. 116) (B. 15, 343). La phénylpseudométhylthio-urée fournit, par action du chlorure d'acétyle et de la même façon que la phénylthio-urée (p. 117), un dérivé acétylé asym., F. 86°, qui, par action de la chaleur, se transforme en forme symétrique (C. 1902 I, 1300).

La diphénylthio-urée se condense avec CH_3I_2 , $CH_2Br.CH_2Br$, $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$, en fournissant des dérivés cycliques de la pseudothio-urée (B. 21, 1872):



Le dérivé diméthylénique renferme le noyau thiazolique, le dérivé triméthylénique renferme le noyau homologue immédiatement supérieur du noyau thiazolique: le noyau penthiazolique.

Triphénylpseudothio-urée $(C_6H_5)_2N \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C.S.C_6H_5$, F. 185-188°, action du thio-phénol sodé sur la triphénylchlorocarbamidine (p. 115) (B. 36, 965).

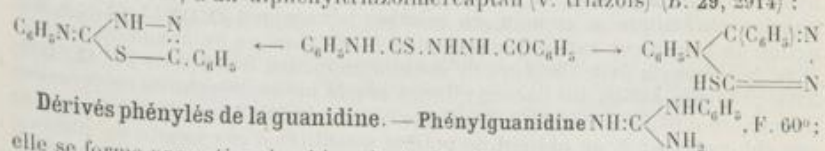
Acide pseudo-phénylthiohydantoïque $HN:C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} NHC_6H_5 \\ SCH_2CO_2H \end{array}$, F. 150° (v. C. 1898 II, 296) et **acide pseudo-diphénylthiohydantoïque** $C_6H_5N:C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} NHC_6H_5 \\ SCH_2CO_2H \end{array}$; ils se forment par action de l'acide chloracétique sur la phényl- et la diphénylthio-urée. Ces combinaisons perdent de l'eau en se transformant en pseudothiohydantoïnes:

Pseudo-phénylthiohydantoïne lab. $HN:C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} N(C_6H_5).CO \\ S-CH_2 \end{array}$, F. 148°; on l'obtient aussi en chauffant à 100° la **sulfocyanacétanilide** $CNS.CH_2.CONHC_6H_5$, F. 91°; à température plus élevée, elle fournit un isomère stable $C_6H_5N:C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} NH.CO \\ S-CH_2 \end{array}$, F. 178°, que l'acide chlorhydrique à l'ébullition transforme, avec dédoublement intermédiaire en acide pseudophénylthiohydantoïque, en un mélange d'acidesénevolacétique (t. I) et d'acide phénylsénevolacétique $CO \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} N(C_6H_5).CO \\ S-CH_2 \end{array}$ (C. 1902 II, 792). Ce dernier acide se forme également par dédoublement de la **pseudodiphénylthiohydantoïne** $C_6H_5N:C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} N(C_6H_5).CO \\ S-CH_2 \end{array}$, F. 176°.

Dérivés des phénylthio-urées à forme hydroxylaminique et hydrazinique.

Phénylhydroxythio-urée $C_6H_5NHCSNHOH$, F. 108°, action de l'hydroxylamine sur le phénylsénevol; elle se décompose facilement en eau, soufre et phénylcyanamide (B. 24, 378).

Phénylthiosemicarbazide, *hydrazide phénylthiocarbamique* $C_6H_5NH.CSNH.NH_2$, F. 140° (décomp.); elle se forme par action de l'hydrate d'hydrazine sur le phénylsénevol, ou par action de l'hydrate d'hydrazine en solution alcoolique sur la diphenylthio-urée (B. 33, 1058). Elle se combine aux adéhydes avec formation de phénylthiosemicarbazones. Ses dérivés acidylys fournissent facilement des thiobiazolines (v. ce nom) par élimination d'eau; son dérivé benzoylé possède la propriété caractéristique de perdre une molécule d'eau sous l'influence soit du chlorure d'acétyle, soit du chlorure de benzoyle, en donnant naissance, dans le premier cas, à une phényliminophénylthiobiazoline, dans le deuxième cas, à un diphenyltriazolmercaptopan (v. triazols) (B. 29, 2914):

Dérivés phénylés de la guanidine. — Phénylguanidine $NH:C \begin{cases} NHC_6H_5 \\ NH_2 \end{cases}$, F. 60°;

elle se forme par action du chlorhydrate d'aniline sur la cyanamide. On obtient d'une manière analogue la **diphénylguanidine** ou *mélaniline* $NH:C(NHC_6H_5)_2$, F. 147°, par action du chlorhydrate d'aniline sur la cyananilide (p. 121) ainsi que par action du chlorure de cyanogène sur l'aniline sèche. Ces deux composés sont, comme la guanidine elle-même, des bases monoacides. Sous l'influence de CS_2 , la diphénylguanidine se décompose en diphenylthio-urée et acide sulfocyanique.

2-Triphénylguanidine $C_6H_5N:C(NHC_6H_5)_2$, F. 143°; elle se forme par action de la chaleur directement ou en présence de cuivre sur la diphenylurée ou sur la diphenylthio-urée à 140°, ou encore en chauffant une solution alcoolique de diphenylthio-urée et d'aniline avec $Pb(OH)_2$ (C. 1902 II, 795) ou HgO , ou, enfin, par ébullition de la diphenylthio-urée avec une solution d'iode. CS_2 la dédouble en diphenylthio-urée et phénylsénevol (p. 121).

β-Triphénylguanidine $NH:C \begin{cases} N(C_6H_5)_2 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$, F. 131°; on l'obtient en chauffant la cyananilide avec le chlorhydrate de diphenylamine. CS_2 la dédouble en diphenylamine, phénylsénevol et acide sulfocyanique.

Tétraphénylguanidine sym. $NH:C[N(C_6H_5)_2]_2$, F. 130°; elle se forme par action de $CNCl$ sur la diphenylamine à 170°.

Tétraphénylguanidine as. $C_6H_5N:C \begin{cases} N(C_6H_5)_2 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$, F. 140° et **pentaphénylguanidine** $C_6H_5N:C[NC_6H_5]_2$, F. 179°; on les obtient par action d'aniline et de diphenylamine sur la triphénylchlorocarbamide (p. 115) (B. 36, 964).

Aminodiphénylguanidine $C_6H_5N:C(NHC_6H_5)NH.NH_2$, F. 99°; elle se forme par action de l'hydrate d'hydrazine sur la diphenylthio-urée en solution alcoolique alcaline (en l'absence d'alcali, il se forme de la phénylthiosemicarbazide); c'est une base forte qui fournit avec les amines phénoliques des produits d'addition et se condense avec les acides organiques et l'acide nitreux en donnant naissance à des dérivés du triazol et du tétrazol (B. 33, 1058; 35, 1710, 1716).

Diphényloxyguanidine, *oximinodiphénylurée* $HON:C(NHC_6H_5)_2$, F. 151°, action d'une solution alcoolique d'hydroxylamine additionnée de PbO sur la diphenylthio-urée (B. 32, 2238).

Phénylbiguanides. — α -Phénylbiguanide $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{C.NH.C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$, chlorhydrate, F. 237°; on l'obtient en chauffant le chlorhydrate d'aniline avec la dicyanodiamide (C. 1903 I, 730; II, 4530). α -Diphénylbiguanide $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{C.NH.C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$, F. 167°, condensation de la guanidine avec la thiocarbanilide, v. A. 310, 225; B. 34, 2594.

Isocyanate de phényle, *carbanile* $\text{C}_6\text{H}_5\text{N:CO}$, E. 466°, liquide à odeur extraordinairement piquante et provoquant les larmes; il prend naissance 1. par distillation de l'oxanilide ou 2. des éthers carbaniliques avec P_2O_5 (B. 25, 2578 Ann.); 3. par action du cyanate de potassium et du cuivre sur les sels de diazobenzène (B. 25, 1086); 4. en chauffant le phénylsévol $\text{C}_6\text{H}_5\text{N:C}_6\text{H}_5$ à 170° avec HgO (B. 23, 4536); 5. par action du chlorure de thionyle sur l'acide benzhydroxamique (v. ce nom) en solution benzénique (C. 1907 I, 633); 6. par action de la chaleur sur la benzoylazide (v. ce nom) ou en chauffant le chlorure de benzyle avec l'azoture de sodium en milieu indifférent (B. 42, 3133, 3359); 7. par action de l'acide nitreux sur la monophénylurée en présence d'un excès d' HCl (C. 1906 II, 510); 8. par action de COCl_2 sur l'aniline ou sur son chlorhydrate; 9. on obtient de petites quantités d'isocyanate de phényle par action de la chaleur sur les solutions aqueuses des sels de potassium de la benzoylchloramide et de l'acide dibenzhydroxamique (J. pr. Ch. [2], 72, 306). Les méthodes 6, 7 et 8 fournissent également toute une série de carbaniles substitués (C. 1900 I, 30; 1902 II, 554).

L'isocyanate de phényle jouit de propriétés tout à fait analogues à celles des éthers isocyaniques acycliques; il se combine à l'eau en donnant de la diphénylurée (p. 114), aux alcalis en fournissant les sels de l'acide phénylcarbamique (J. pr. Ch. [2], 73, 177). Il se combine également aux alcools et aux phénols en fournissant des phényluréthanes (éthers de l'acide carbanilique) et cette réaction est utilisée à la caractérisation des *oxydryles alcooliques* (B. 18, 2428, 2606). Il réagit également sur le groupe SH ainsi que sur le groupe oxydryle des aldoximes et des cétoximes. L'isocyanate de phényle ne réagit ni sur le groupe C:O, ni sur le groupe C:S (B. 25, 2578); par contre, en présence de petites quantités d'alcalis, il se combine aux dérivés dicarbonylés 1,3 tels que l'acétylacétone, l'éther acétylacétique, l'éther malonique etc., en donnant naissance à des dérivés C-carbanilidés par exemple $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}(\text{COCH}_3)_2\text{CO}_2\text{R}$, qui, au contraire des dérivés O-carbanilidés, jouissent de propriétés acides et fournissent la réaction colorée du perchlorure de fer (B. 37, 4627).

NH_2 réagit sur l'isocyanate de phényle en conduisant à la phénylurée (p. 114). Les dérivés diazoaminés $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{NHR}$, donnent naissance à des urées mixtes dans lesquelles l'atome d'hydrogène du groupement NH_2 est remplacé par le reste $-\text{CONHC}_6\text{H}_5$ (p. 152 et B. 22, 3109). Action sur les acides bibasiques, v. C. 1900 I, 1017; sur les oxyacides C. 1903 I, 564.

Toutes ces réactions de l'isocyanate de phényle s'effectuant en l'absence de dissolvants se poursuivent généralement d'une manière normale et sans qu'il se produise de migrations intramoléculaires; elles sont, par suite, particulièrement indiquées pour la détermination de la constitution d'un grand nombre de composés (B. 23, 2179; v. également B. 33, 2002; 37, 4632; 38, 22).

L'isocyanate de phényle se condense avec le benzène en présence d' AlCl_3 en donnant naissance à la benzoylanilide (v. synthèses de l'acide benzoïque et de ses homologues).

Isocyanate de o-, m-, p- tolyle $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N:CO}$, F. 186°, 183°, 187°; ils s'obtiennent par la méthode 7.

Isocyanurate triphénylique $\text{C}_6\text{O}_3(\text{NC}_6\text{H}_5)_3$, F. 275°; il se forme 1. par polymérisation de l'isocyanate de phényle lorsqu'on le chauffe avec de l'acétate de potassium (B. 18, 3225); 2. par action de l'acide chlorhydrique concentré à 150° sur la triphénylisoméline (p. 122).

Cyanurate triphénylique $\text{C}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, F. 224°, action du chlorure de cyanogène ou du chlorure cyanurique sur le phénate de sodium.

Chlorure d'isocyanate de phényle, chlorure de phényliminocarbonyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{N:CCl}_2$, E. 209° (corr.), huile incolore, à odeur piquante qui se forme par action du chlore sur la phénylcarbylamine (p. 114) en milieu chloroformique, ainsi que sur le phénylsénevol (B. 26, 2870); l'aniline le transforme facilement en 2-triphénylguanidine (A. 270, 282).

Sulfocyanate de phényle $\text{C}_6\text{H}_5\text{S:CN}$, E. 131°, isomère du phénylsénevol et du méthylaminothiophénol $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{CH}$ (v. aminothiophénols). On l'obtient par action 1. de l'acide sulfocyanique sur le sulfate de diazobenzène (p. 149); 2. du chlorure de cyanogène sur le thiophénate de plomb. Il possède des propriétés analogues à celles des éthers sulfocyanhydriques acycliques.

Phénylsénevol, thiocarbanile, isothiocyanate de phényle $\text{C}_6\text{H}_5\text{N:CS}$, E. 222°, liquide incolore à odeur de sénevol. Il se forme à partir de la diphenylthio-urée (p. 117) par élimination d'aniline sous l'influence de l'acide sulfurique à chaud, de l'acide chlorhydrique ou de préférence de l'acide phosphorique concentrés (B. 15, 986); 2. à côté de triphénylguanidine (p. 119), par action d'une solution alcoolique d'iode sur la diphenylthio-urée; 3. par action du thiophosgène sur l'aniline; 4. par action de l'acide nitreux sur la phénylthio-urée (C. 1906 II, 510).

Chauffé avec le cuivre ou la poudre de zinc, il se transforme en benzonitrile par isomérisation, à la température de la réaction, de la phénylcarbylamine qui prend tout d'abord naissance (p. 114). Chauffé à 120° avec les alcools anhydres ou sous l'influence de la potasse alcoolique, il se transforme en phénylthio-uréthane (p. 116) (C. 1900 I, 289); l'ammoniac, l'aniline, l'hydrazine, l'hydroxylamine le transforment en phénylthio-urées (p. 117), le chlore en chlorure d'isocyanate de phényle (v. plus haut). Il se combine à l'éther malonique sodé en donnant naissance à l'éther thiocarbanilomalonique $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCS.CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (C. 1908 I, 1929). Le phénylsénevol se combine aux carbures cycliques, aux éthers oxydes phénoliques et thiophénoliques en présence de chlorure d'aluminium en donnant naissance aux thioanilides des acides acycliques (J. pr. Ch. [2] 59, 572). Le phénylsénevol se combine aux iodures d'alcoylmagnésium (t. I) en fournissant des sels qui, décomposés par les acides, donnent naissance à des thioanilides d'acides acycliques, par exemple $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{MgI}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CS.CH}_3$ (B. 36, 585). Réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique, le phénylsénevol se transforme en aniline et thioformaldéhyde; réduit par l'amalgame d'aluminium, il se dédouble en thiocarbanilide et méthylmercaptan (B. 34, 2033).

Dérivés phénylés de la cyanamide (v. cyanamide, t. I) — **Phénylcyanamide**, cyananilide $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCN} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$, F. 47°; elle perd de l'eau de cristallisation lorsqu'on l'abandonne en présence d'acide sulfurique et se liquéfie en régénérant l'hydrate dès qu'on l'expose à l'air humide. Elle se polymérise à la longue, ou rapidement sous l'influence de la chaleur, en triphénylisoméline. On l'obtient

1. en dirigeant un courant de chlorure de cyanogène dans une solution étherée d'aniline, 2. en chauffant la phénylthio-urée (p. 117) avec HgO ou l'acétate de plomb et les alcalis (B. 18, 3220). La phénylcyanamide est très soluble dans l'alcool et l'éther et se combine à H₂S en régénérant la phénylthio-urée. Cyananilides substituées, v. C. 1903 I, 441 ; 1907 I, 543.

Phénylméthylcyanamide C₆H₅N(CH₃)CN, F. 30°; elle se forme par action de CH₃I et de NaOC₂H₅ sur la cyananilide (B. 33, 1383), par action du bromure de cyanogène sur la mono- ou la diméthylaniline; l'action du bromure de cyanogène sur les dialcoylanilines conduit, d'autre part, à toute une série de phénylalcocycyanamides homologues (B. 33, 2728 ; 35, 1279).

Diphénylcyanamide (C₆H₅)₂N.CN, F. 73°, action d'une solution ammoniacale d'argent sur l'as-diphénylthio-urée (p. 117) (B. 26, R. 607).

Carbodiphénylimide C₆H₅N:C:NC₆H₅, liquide épais, E.₃₀ 218°. Par distillation sous pression ordinaire, la carbodiphénylimide se transforme partiellement en un trimère fondant à 161° (B. 28, 1004; comp. B. 29, 270). La carbodiphénylimide se forme 1. par action de HgO sur une solution benzénique de diphénylthio-urée sym. (p. 117), 2. par distillation de l'α-triphénylguanidine (p. 119), 3. par élimination de CO₂ dans la molécule de l'isocyanate de phényle chauffé à 180° (B. 41, 1125). Elle fixe les éléments de l'eau en donnant la diphénylurée sym., H₂S en fournissant la diphénylthio-urée sym., l'aniline en donnant naissance à l'α-triphénylguanidine (v. aussi o-phénylénédiamine, p. 132), le phénol en conduisant à l'éther O-phénylique de la diphénylthio-urée (C. 1909 II, 426). Lorsqu'on fait passer un courant d'HCl dans une solution benzénique de carbodiphénylimide, on obtient les combinaisons : C₆H₅N:CCl.NHC₆H₅ et C₆H₅NH.CCl₂.NHC₆H₅ (B. 28, R. 778); la carbodiphénylimide se combine à l'éther malonique et aux éthers analogues en donnant naissance à des composés tels que C₆H₅NH.C(NC₆H₅).CH(CO₂C₆H₅)₂ (B. 32, 3176). Les acides et les thioacides acycliques se combinent également à la carbodiphénylimide en donnant naissance à des combinaisons telles que l'acétyldiphénylurée, l'acétyldiphénylthio-urée (J. pr. Ch. [2] 64, 261). Les iodures d'alcoylmagnésium, fournissent des dérivés magnésiens qui, par doublement sous l'influence des acides, conduisent à des diphénylamidines (p. 111).

Carbodi-p-tolylimide (C₆H₄N)₂C, F. 57-59°.

Triphénylmélatamine, triamide triphénylcyanurique C₆H₅N:C<NHC(NHC₆H₅)>NH, F. 228°; on l'obtient par action du chlorure cyanurique sur l'aniline ou en chauffant le trithiocyanurate de méthyle avec l'aniline à 250-300° (B. 18, 3218).

Hexaphénylmélatamine C₆N₆[N(C₆H₅)₂]₂, F. 300°, action du chlorure cyanurique sur la diphénylamine.

Triphénylisomélatamine NH:C<N(C₆H₅).C(NH)>NC₆H₅, F. 185°; on l'obtient par polymérisation de la phénylcyanamide (p. 121), ou par action du bromure de cyanogène sur l'aniline. Sous l'influence de Cl₂ à chaud, les groupements NH qu'elle contient sont successivement substitués par l'oxygène avec formation finale d'isocyanurate triphénylique (p. 121) (B. 18, 3225).

En dehors de la triphénylmélatamine normale et de l'isotriphénylmélatamine on connaît encore des triphénylmélatamines asym. (B. 18, 228).

Anilides des acides bibasiques. — L'acide oxalique et ses homologues et, d'autre part, les acides bibasiques non saturés fournissent des acides-anilides et des dianilides correspondant aux amino-acides et aux diamides. Les acides bibasiques qui sont susceptibles de donner naissance à des anhy-

drées fournissent, en outre, des aniles ou phénylimides, correspondant aux imides.

Les acides anilides prennent naissance 1. par dédoublement partiel des dianilides, 2. par action de l'aniline sur les solutions étherées ou chloroformiques des anhydrides (B. 20, 3214); 3. par dédoublement des aniles. Les acides-anilides traités par PCl_5 (B. 21, 957) ou le chlorure d'acétyle, régénèrent les aniles qui prennent, d'autre part, naissance lorsqu'on chauffe les acides et les anhydrides avec l'aniline. Un grand nombre de ces combinaisons seront décrites à propos des acides correspondants.

Anilides de l'acide oxalique. — **Acide oxanilique** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, F. 150° (acide oxanilique isomère, F. 210°, v. A. 270, 295); on l'obtient en chauffant l'acide oxalique avec l'aniline (B. 23, 1820), par action de la potasse alcoolique sur l'oxanilide, par oxydation permanganique de l'acide citraconanilique (B. 23, 747). **Ether méthylique**, F. 114° (A. 254, 10). **Ether éthylique**, F. 66°. **Chlorure**, F. 82° (B. 23, 1823).

Nitrile oxanilique, cyanofornilide $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCN}$, F. 120°; il se forme par fixation d'HCN sur l'isocyanate de phényle. Chauffé au-dessus de son point de fusion, il se dédouble en ses composants. Par saponification ménagée, il donne naissance à la **phényloxamide** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCONH}_2$, F. 224°; par action d' H_2S , il conduit à la **thioamide oxanilique** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOSNH}_2$, F. 176° (B. 38, 2977).

Oxanilide $(\text{CONHC}_6\text{H}_5)_2$, F. 245°; on l'obtient également par isomérisation, sous l'influence d'acide acétique crist. et d'anhydride acétique, de la **N-phényl-isoglyoxime** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{CH}-\text{CH}-\text{NC}_6\text{H}_5$, F. 183° (décomp.). Ce dernier com-

posé prend naissance 1. par action du nitrosobenzène sur le diazométhane; 2. par action de la β -phénylhydroxylamine sur le glyoxal ou sur la formaldéhyde (p. 99 et B. 30, 2874; 35, 1883).

Un certain nombre de dérivés sulfurés de l'acide oxanilique s'obtiennent par action de P_2S_5 sur les dérivés correspondants de l'acide oxalique. Ils se distinguent par leur couleur intense variant du jaune au jaune rouge (B. 37, 3708).

Acide thio-oxanilique $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSCOOH}$, F. 102°. **Thio-oxanilide** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCS}\cdot\text{CONHC}_6\text{H}_5$, F. 145°. Ces deux combinaisons se transforment facilement en dérivés du benzothiazol (v. ce nom). **Thioamide thio-oxanilique** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCS}\cdot\text{CSNH}_2$, F. 98°. **Dithio-oxanilide** $(\text{CSNHC}_6\text{H}_5)_2$, F. 134°, se forme également par action de H_2S sur le chlorure d'oxanilide (C. 1902 II, 124).

Tétra-p-tolyloxamide $[\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2)]_2$, F. 127°, à partir du chlorure de p-ditolyurée (p. 114).

Oxanilide-dioxime $[\text{C}(\text{NOH})(\text{NHC}_6\text{H}_5)]_2$, F. 215° (décomp.); elle se forme à partir du peroxyde de dibromoglyoxime. **Dianilinosemiorthoxalate de méthyle** $\text{CO}_2\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2\text{OCH}_3$ et **phénylimino-oxalate de diméthyle** $\text{CO}_2\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)(\text{OCH}_3)$, F. 114°, se forment par action de l'aniline sur l'éther dichloroxalique (B. 28, 60).

Diphénylamidine de l'acide oxanilique $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}\begin{matrix} \diagup \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, F. 134°, à partir de l'éther semiorthoxalique et de l'éther dichloroxanilique (A. 184, 268). Le nitrile correspondant, la **cyanhydrocarbodiphénylimide** $\text{NC}\cdot\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_5$, qui se forme par fixation de l'acide cyanhydrique sur la carbodiphénylimide (p. 122) fournit, par action du sulfure d'ammonium, une thio-amide $\text{NH}_2\text{CS}\cdot\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_5$, qui se laisse facilement transformer en *anilide isatique* et *indigo*.

Acide *o*-nitro-oxanilique, F. 112°. *o*-Dinitro-oxanilide v. A. 209, 369.

Acide malonanilique, *monoanilide malonique* $C_6H_5NHCOC_2H_3CO_2H$; il fond à 132° en se décomposant en CO_2 et acétanilide. Il prend aussi naissance, par une transposition caractéristique lorsqu'on chauffe à 140° l'acétylphénylcarbamate de sodium obtenu par fixation de CO_2 sur l'acétanilide sodée (B. 18, 359). Sous l'influence de PCl_5 , il donne naissance à la *trichloroquinoléine* (B. 18, 2975). Dianilide malonique $CH_2(CONHC_6H_5)_2$, F. 223° (B. 17, 135, 235). Méthylanilide malonique (B. 31, 1826). Dianilide dithiomalonique $CH_2(CSNHC_6H_5)_2$, F. 149°, action de P_2S_5 sur la malonanilide (B. 39, 3300).

Acide succinanilique, succinanile, v. t. I; succinimide.

Acides fumaranilique, chlorure de l'acide fumaranilique, dianilide fumarique, acide maléinanilique, anile maléique, anile dichloromaléique, dichlorure d'anile dichloromaléique, anile *O*-diméthyl-dichloromaléique, anile-imide dichloromaléique, dianile dichloromaléique, acide citraconanilique, citraconanile, acide itaconanilique, v. t. I, acides correspondants.

Acides anilinodiparaffinecarboniques. — Acide anilinomalonique $C_6H_5NH.CH(COOH)_2$; il fond à 119° avec élimination de CO_2 et formation de phénylglycine (p. 112). Ses éthers (éther méthylque, F. 68°; éther éthylique, F. 45°) se forment par action d'aniline sur les éthers bromomaloniques et jouissent de propriétés analogues à celles des éthers maloniques; ils s'alcoylent facilement à l'atome de carbone, se fixent sur les éthers α , β -éthyléniques, etc... (v. t. I). Chauffés à 260-265°, ils se condensent en éthers *indoxyltiques*, qui se laissent eux-mêmes facilement transformer en indigo (B. 35, 511). Action de l'acide nitreux, v. C. 1902 II, 1318.

Acide phénylaspartylanilique, anile phénylaspartique; acide anilinopyrotartrique, acide pseudo-itaconanilique, v. acides aminosucciniques, t. I.

N-Phénylurides des acides bibasiques. — Acide phénylparabanique $CO \begin{matrix} \diagup N(C_6H_5) - CO \\ \diagdown NH - CO \end{matrix}$, F. 208°, et acide diphénylparabanique, F. 204°; ils prennent naissance par action du chlorure d'éthoxalyle sur les carbamides correspondantes (J. pr. Ch. [2] 32, 20).

Diphénylmalonylurée, acide diphénylbarbiturique $CO \begin{matrix} \diagup N(C_6H_5) \cdot CO \\ \diagdown N(C_6H_5) \cdot CO \end{matrix} CH_2$, F. 238°, action du chlorure de malonyle sur la carbanilide.

La malonylurée conduit à l'acide urique (t. I); de la même manière, la diphénylmalonylurée conduit successivement à l'acide diphénylviolurique, F. 227°, au diphényluramide, F. 195°, à l'acide diphényl- ψ -urique, F. 217° et enfin à l'acide [1,3]-diphénylurique, F. au-dessus de 300° (C. 1907 II, 1065).

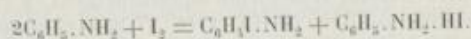
Produits de substitution de l'aniline. — Parmi les produits de substitution des amines phénoliques primaires, les seuls qui présentent un intérêt réel sont les dérivés de substitution de l'aniline parce que c'est à leur propos qu'ont été énoncées les règles de substitution des amines cycliques et qu'en outre ils prennent naissance comme produits intermédiaires dans de nombreuses déterminations de constitutions.

Dérivés halogénés de l'aniline. — Modes de formation. 1. L'aniline, de même que le phénol, se prête beaucoup plus facilement à la substitution que le benzène. Lorsqu'on fait réagir l'eau de chlore ou de brome sur les solutions

aqueuses de sels d'aniline, les atomes d'halogène se fixent en position [2,4,6]. Produits intermédiaires de la substitution, v. A. 346, 128 ; B. 38, 2159.

En partant d'acétanilide (p. 109) on obtient tout d'abord par action de Cl et Br des produits monosubstitués o- et p- qui se transforment immédiatement en dérivés-disubstitués o, p. Il se forme vraisemblablement, tout d'abord, des dérivés chlorés à l'azote (p. 109) qui se transposent ensuite en anilides substitués dans le noyau (C. 1900 I, 479). Si, par contre, on fait réagir le chlore ou le brome sur l'aniline en présence d'acide sulfurique concentré, on obtient toujours des dérivés méta. Le groupement NH_2 combiné avec des acides forts acquiert un caractère négatif très prononcé (B. 22, 2903) ; v. d'ailleurs les règles de substitution, p. 85. Substitutions successives dans les anilines méta-substituées, v. B. 15, 1328 ; C. 1899 II, 1049.

L'iode peut se substituer directement dans les anilines, l'acide iodhydrique qui se forme dans la réaction étant immédiatement fixé par l'excès d'aniline en présence :



2. On obtient directement les anilines monohalogénées par réduction des dérivés nitrés monohalogénés qui prennent eux-mêmes naissance à partir des dérivés nitroaminés par l'intermédiaire des dérivés diazoïques.

La p-chloraniline est une base plus forte que les isomères o- et m- (B. 10, 974). La p-chloraniline s'obtient également par réduction du nitrobenzène en solution fortement chlorhydrique : il se forme vraisemblablement en premier lieu $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCl}$, qui s'isomérisé ensuite en p-chloraniline (v. p. 109 et B. 29, 1895 ; C. 1904 II, 95 ; 1907 I, 463).

| FORMULES | [1,2]-, o- | | [1,3]-, m- | | [1,4]-, p- | | |
|-------------------------------------|------------|------|------------|------|------------|---------|---------------|
| | F. | E. | F. | E. | F. | E. | |
| $\text{FC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ | — | — | — | — | liquide | 188° | (A. 243, 222) |
| $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ | liquide | 207° | liquide | 230° | 70° | 230° | (A. 176, 27) |
| $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ | 31° | 229° | 18° | 251° | 66° | décomp. | (B. 8, 364) |
| $\text{IC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ | 56° | — | 27° | — | 63° | — | (B. 17, 487) |

Parmi les produits de substitution plus élevés dans la série de l'aniline, nous citerons les termes suivants : à partir de l'acétanilide :

α -[1 NH_2 ,2,4]-Dichloraniline, F. 63°, E. 245° (B. 7, 4602).

α -[1 NH_2 ,2,4]-Dibromaniline, F. 79° (A. 424, 266).

À partir des dérivés nitrés correspondants :

β -[1,4,2 NH_2]-Dichloraniline, F. 54°, E. 250° (A. 196, 215).

β -[1,4,2 NH_2]-Dibromaniline, F. 51° (A. 165, 180).

[1 NH_2 ,2,6]-Diiodaniline, F. 122° (C. 1904 II, 319).

[1 NH_2 ,2,4]-Diiodaniline, F. 96° (C. 1904 II, 590).

À partir de l'aniline par action de Cl et Br :

[1 NH_2 ,2,4,6]-Trichloraniline, F. 77°, E. 262° (J. pr. Ch. [2] 16, 449 ; B. 27, 3151).

[1 NH_2 ,2,4,6]-Tribromaniline, F. 119° (B. 16, 635).

[1 NH_2 ,3,4,5]-Tribromaniline, F. 118-119° (C. 1898 I, 939).

[1 NH_2 ,2,4,6]-Triiodaniline, F. 184° (C. 1910 I, 526).

On peut substituer les cinq atomes d'hydrogène de l'aniline par le chlore ou le brome :

Pentachloraniline, F. 232°. **Pentabromaniline**, F. 222°. En éliminant le groupe aminé par diazotation (p. 145), on obtient des dérivés halogénés du benzène. **Di-, tri- et tétra-iodanilines** et produits de transformation, v. B. 34, 3343. Autres anilines halogénées, v. C. 1907 II, 1784; A. 346, 160.

Anilines nitrées, nitro-anilines 1 $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, isomères des acides diazobenzéniques (p. 136). L'acide nitrique réagit énergiquement sur l'aniline et la résinifie facilement. 1. Pour obtenir des produits mono- et disubstitués, on nitre l'acétanilide (p. 109). Le groupement aminé est protégé (bloqué) par le groupement acétyle : il se forme tout d'abord des acétanilides p- et o-nitrées et, lorsqu'on emploie un excès d'acide nitrique, surtout l'isomère para ; lorsqu'on opère avec la quantité calculée d'acide nitrique en milieu acétique et en ajoutant la quantité théorique d'anhydride acétique, on obtient l'acétanilide o-nitré (B. 39, 3903). Si, d'autre part, on nitre l'aniline en présence d'acide sulfurique concentré à froid, il se forme simultanément, à côté des anilines p- et o-nitrées l'aniline m-nitrée (B. 10, 1716; 17, 261) et en quantité d'autant plus considérable que la quantité d'acide sulfurique est elle-même plus forte (p. 125). Il se produit une combinaison avec le groupement NH_2 qui prend ainsi un caractère acide, ce qui détermine la substitution en méta (v. règles de substitution, p. 85).

On sépare les trois isomères en s'appuyant sur leur basicité différente; par neutralisation de leur solution acide, on observe, en effet, la précipitation successive et dans l'ordre, des anilines o-, p- puis m-nitrées (B. 28, 1954). On parvient, de la même façon, à séparer les acétanilides nitrées (B. 39, 3903).

2. Les anilines nitrées peuvent être obtenues en chauffant les nitrobenzènes halogénés avec de l'ammoniac alcoolique à 150-180°; on les prépare également en chauffant les éthers oxydes des nitrophénols tels que $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OC}_2\text{H}_5$, avec de l'ammoniaque. Dans les deux cas, les dérivés ortho et para, réagissent seuls à l'exclusion des dérivés méta.

3. Action d'une solution alcoolique alcaline d'hydroxylamine sur les dérivés métadinitrés; on parvient ainsi à introduire directement dans la molécule un groupement aminé en position o- ou p- par rapport aux groupements nitrés préexistants (B. 39, 2533).

4. Réduction partielle des dérivés polynitrés (p. 92).

5. Action de HCl à 170° sur les acides nitroaminobenzène-sulfoniques (B. 18, 294; C. 1903 I, 416).

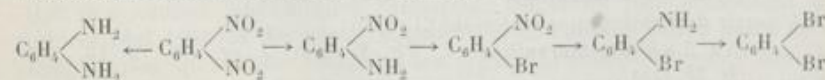
6. Les anilines o- et p-nitrées prennent naissance par transposition de l'acide diazobenzénique.

[1,2]-, o-Nitraniline, F. 71°; dér. acét. F. 92°. o-Nitrodiméthylaniline, v. B. 32, 1066.

[1,3]-, m-Nitraniline, F. 114°; dér. acét. F. 142°.

[1,4]-, p-Nitraniline, F. 147° dér. acét. F. 207°.

Les anilines nitrées relient les diamino- et dinitrobenzènes aux benzènes nitrohalogénés, aminohalogénés et dihalogénés :



Les anilines o- et p-nitrées (à l'exclusion de l'isomère méta) perdent NH_2 sous l'influence des alcalis à l'ébullition en donnant naissance aux nitro-

¹ Les anilines nitrées à l'azote seront étudiées plus loin (p. 136) sous le nom de phénylnitramines.

phénols correspondants $C_6H_4(NO_2).OH$; les anilines di- et trinitrées réagissent encore plus facilement.

L'accroissement du nombre des groupements nitrés dans la molécule des anilines nitrées leur donne, de plus en plus, le caractère d'amides.

NH_3 réagit sur les dinitrophénols ou sur les dérivés polynitrohalogénés du benzène en donnant naissance à :

α -[1 NH_2 , 2,4]-Dinitraniline, F. 182°. β -[1 NH_2 , 2,6]-Dinitraniline, F. 138°.

[1 NH_2 , 2,4,6]-Trinitraniline, *picramide* $(NO_2)_3C_6H_2NH_2$, aiguilles rouge orangé, F. 186°; on l'obtient 1. par nitration de l'aniline ou de l'acétanilide en solution sulfurique concentré en évitant soigneusement la présence des moindres traces d'eau (B. 41, 3091); 2. à partir de l'acide picrique sous forme de chlorure de picryle (p. 83) ou d'éther; le premier de ces deux composés réagit avec l'ammoniaque, même à froid; 3. par action d'une solution alcoolique alcaline d'hydroxylamine sur le trinitrobenzène sym. (B. 39, 2539). Sous l'influence des alcalis à chaud, la picramide régénère l'acide picrique :

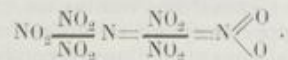


Trinitroxylidine sym., F. 206°, action de NH_3 sur le trinitrochloroxylène (B. 28, 2047).

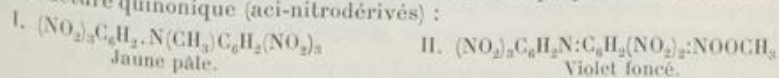
Nitrodiphénylamines. — On les obtient par action de l'aniline sur les nitrobenzènes halogénés ou par action du bromobenzène sur les nitranilines en présence de bromure ou d'iodure de cuivre (v. p. 93). L'orthonitrobromobenzène, de même que les polynitrobenzènes halogénés, réagit sur l'aniline même en l'absence de catalyseur. On peut, de la même manière, obtenir des nitrodiphénylamines par action de l'aniline sur les éthers arylsulfoniques de l'o-nitrophénol et de ses dérivés (B. 41, 1870). Enfin, par nitration de la nitroso- ou de la benzoyldiphénylamine et dédoublement à l'aide d'acide sulfurique des combinaisons qui prennent intermédiairement naissance, on a pu préparer un grand nombre de nitrodiphénylamines (C. 1906 I, 24).

Les nitrodiphénylamines sont des combinaisons faiblement colorées en jaune. Elles fournissent des sels alcalins rouge sombre dont la stabilité croît avec le nombre des groupements nitrés. L'hexanitrodiphénylamine se dissout dans les solutions aqueuses alcalines avec une coloration rouge pourpre. Son sel d'ammonium est une poudre rouge brique; on l'utilisait sous le nom d'*aurantia*, avant la découverte des matières colorantes azoïques, comme matière colorante orangé pour la laine et la soie. On ne l'emploie plus aujourd'hui qu'à la fabrication d'écrans colorés pour la photographie. Le sel correspondant de la pentanitrodiphénylamine ne possède aucun pouvoir colorant.

Ces sels alcalins fortement colorés possèdent vraisemblablement la formule quinonique :



Les nitrodiphénylamines appartiennent, par suite, à la classe des pseudo-acides (t. I). Elles conduisent à deux séries de dérivés alcoylés, les uns faiblement colorés en jaune, éthers à l'azote stables qui correspondent aux nitrodiphénylamines libres et les autres violet foncé, éthers sels labiles à l'oxygène qui correspondent aux sels alcalins colorés et qui possèdent comme eux la structure quinonique (aci-nitrodérivés) :



o-, m-, et p-Nitrodiphénylamine $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5$, F. 75°, 112°, 132° (B. 15, 826; 22, 903; 40, 4545).

o,o-, p,p- et o, p-Dinitrodiphénylamine $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, F. 167°, 214°, 219° (B. 15, 826).

[2, 4, 6]-Trinitrophényl-phénylamine, F. 173°, à partir du chlorure de picryle (B. 3, 126). Trinitroxylyl-phénylamine, F. 173° (B. 28, 2047). Combinaisons analogues, v. B. 33, 594; C. 1898 II, 342.

Pentanitrodiphénylamine, F. 194°. Hexanitrodiphénylamine, F. 238°.

N-Méthyl-[2,4]-dinitrodiphénylamine $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$, F. 167°, action de la méthylaniline sur le [1,2,4]-chlorodinitrobenzène; elle fournit, par nitration ultérieure, la N-méthylhexanitrodiphénylamine (v. p. 127 formule I), F. 236°, feuillets jaunes. L'o-méthyl-aci-hexanitrodiphénylamine isomère (II), cristaux violets noir se décomposant à 141°, s'obtient par action de CH_3I sur le sel d'Ag de l'hexanitrodiphénylamine. L'éther se saponifie rapidement sous l'influence de traces d'acide chlorhydrique alcoolique. Le chlorure d'acétyle, par contre, réagit sur le sel d'Ag en fournissant une N-acétylhexanitrodiphénylamine, cristaux jaune clair, F. 240° (B. 41, 1745).

p-Nitrotriphénylamine $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, F. 144°, action de la diphenylamine sur le p-nitro-iodobenzène en présence de bronze de cuivre (B. 41, 3511).

Dérivés p-nitrosés des amines phénoliques primaires, secondaires et tertiaires. Nitroso-anilines¹

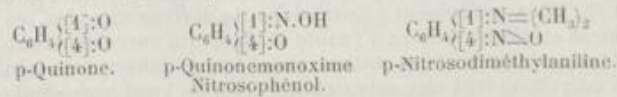
Modes de formation : 1. Lorsqu'on soumet les phénylnitrosamines correspondant à la monométhylaniline ou à la diphenylamine (p. 135) à l'action de l'acide chlorhydrique alcoolique, il se forme par transposition moléculaire les amines p-nitrosées correspondantes (Transposition de Fischer-Hepp, B. 19, 2991).

2. Les dialcoylanilines tertiaires, sous l'influence de l'acide nitreux, ou leurs chlorhydrates sous l'action du nitrite de soude, donnent naissance à des amines p-nitrosées (A. v. Baeyer et Caro, B. 7, 963).

Il se forme simultanément dans cette réaction des dérivés nitrés (B. 31, 2527; 32, 1912). La présence de groupements substituants en position ortho empêche la nitrosation des alcoylanilines tertiaires (C. 1899 I, 610).

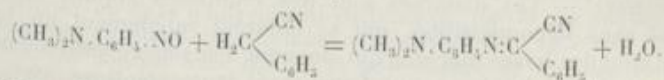
3. Les nitrosophénols fondus avec l'acétate et le chlorure d'ammonium donnent naissance à des p-nitrosoanilines (B. 24, 729).

Propriétés. — Les dérivés p-nitrosés des amines phénoliques secondaires et tertiaires se dédoublent, lorsqu'on les chauffe avec une solution de soude caustique, en sel de sodium du nitrosophénol et alcoylamines. Les nitrosophénols sont généralement considérés comme les monoximes des paraquinones. Par extension de cette conception, on incline fréquemment à considérer les dérivés p-nitrosés des amines phénoliques secondaires et tertiaires comme de véritables dérivés quinoniques :



¹ Les anilines nitrosées à l'azote seront étudiées plus loin (p. 134) sous le nom de phénylnitrosamines.

Les nitrosoanilines tertiaires jouissent d'une importance particulière comme matières premières utilisées à la préparation des colorants du groupe de l'*oxazine*, de la *thiazine* et de l'*induline* (v. ces noms). Les nitrosoanilines tert. se condensent par élimination d'eau avec les combinaisons qui renferment un groupe méthylénique actif en donnant naissance à des combinaisons de l'*azométhine* (B. 32, 2341; 34, 118), p. ex. :



p-Nitrosoaniline $\text{NO}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{NH}_2$, F. 173°, aiguilles bleu d'acier (B. 21, 729; 28, 11, 735; 36, 3830). **p-Nitrosomonométhylaniline** $\text{NO}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{NHCH}_3$, F. 118°, aiguilles bleues soyeuses, facilement solubles dans les solutions étendues de soude et précipitées de ces solutions par CO_2 . Chauffée avec une solution de soude caustique, elle se dédouble en méthylamine et nitrosophénol sodé.

p-Nitroso-monoéthylaniline, F. 78°.

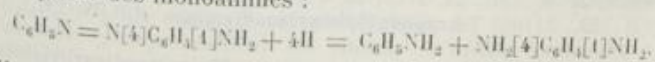
o-, m- et p-Nitrosoacétanilide $\text{NOC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$, F. 107°, 114°, 173°; elles se forment par oxydation des trois monoacétylphénylènediamines sous l'influence de l'acide oxysulfurique. La p-nitrosoacétanilide existe sous deux modifications, l'une verte, F. 173°, l'autre incolore, F. 181° (C. 1908 I, 2027).

p-Nitrosodiméthylaniline $\text{NO}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}(\text{CH}_3)_2$, F. 85°, larges feuilletts verts. Le permanganate et le ferricyanure de potassium l'oxydent en p-nitrodiméthylaniline; elle se réduit, d'autre part, en p-aminodiméthylaniline, matière première importante dans l'industrie des matières colorantes. Sous l'influence d'une solution de soude caustique, elle se dédouble en nitrosophénol et diméthylamine (v. C. 1898 II, 478). Son chlorhydrate est difficilement soluble dans l'eau froide. **p-Nitrosodiphénylaniline**, F. 84°.

p-Nitrosodiphénylamine, F. 144°, tables vertes qui se forment par action de HCl gazeux sur la diphénylnitrosamine. Elle se dissout dans les solutions aqueuses concentrées d'alcalis avec formation de sels alcalins brun foncé qui dérivent de l'anile de la quinonemonoxime $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}_6\text{H}_5:\text{NOH}$ (B. 20, 1252; 21, 11, 227; C. 1898 I, 246; B. 39, 3039).

D. Diamines.

Modes de formation. — Les diamines cycliques dans lesquelles les groupements aminés sont fixés sur le noyau benzénique s'obtiennent par les méthodes suivantes : 1. Réduction : a) des dérivés nitroaminés, b) des dérivés dinitrés à l'aide d'étain et d'acide chlorhydrique. 2. Dédoublement par réduction des dérivés aminoazoïques (p. 163) obtenus eux-mêmes à partir des monoamines :



3. Élimination de CO_2 dans la molécule des acides diaminobenzoïques sous l'influence de la baryte à chaud; cette réaction présente un intérêt spécial du fait qu'elle a été utilisée à l'établissement de la constitution des trois phénylènediamines (p. 41).

4. Les diphényldiaminobenzènes se forment par transposition des hydrazo-

benzènes (transposition *semidirecte*, p. 166); on obtient de cette façon l'o-aminoditolylamine à partir de l'hydrazotoluène.

5. Les diphenyldiaminobenzènes $C_6H_3(NHC_6H_5)_2$ prennent naissance lorsqu'on chauffe les dioxybenzènes tels que la *résorcine* et l'*hydroquinone* (v. ces noms) avec l'aniline en présence de $CaCl_2$ ou de $ZnCl_2$.

Propriétés. — Les diamines sont des composés solides incolores, bouillant sans décomposition, qui se colorent rapidement en brun à l'air. Ce sont des bases diacides qui donnent des sels généralement bien cristallisés. Les colorations que fournissent leurs solutions avec $FeCl_3$ sont caractéristiques. Les atomes d'H des groupements aminés sont substituables de la même façon que les atomes d'H des monoamines.

Diaminobenzènes ou phénylénédiamines $C_6H_4(NH_2)_2$. — Le dérivé o- s'obtient à partir de l'o-nitraniline et le mieux par réduction à l'aide de poudre de zinc en milieu alcalin (B. 28, 2947). Le dérivé m- s'obtient très facilement à partir du m-dinitrobenzène (p. 81), le dérivé p- par dédoublement de l'aminoozobenzène ou par action de l'ammoniac à chaud sur le p-dichlorobenzène en présence de SO_2Cu (Z. f. Ch. 1866, 136; C. 1908 II, 1221).

[1,2]-, o-Phénylénédiamine, F. 102°, E. 252°.

[1,3]-, m-Phénylénédiamine, F. 63°, E. 287°.

[1,4]-, p-Phénylénédiamine, F. 147°, E. 267°.

o-Phénylénédiamine. Elle se colore en brun rouge en milieu chlorhydrique au contact de perchlorure de fer: il se forme dans cette réaction le chlorhydrate de la diaminophénazine (B. 27, 2782). Par oxydation à l'aide de PbO_2 ou de Ag_2O , elle conduit à l'o-quinonediimine qui se polymérise immédiatement en o₂-diaminoazobenzène. Dans le tableau de la p. 11 où se trouvent réunies les nombreuses condensations ortho des orthodiamines, l'o-phénylénédiamine est généralement prise comme exemple. **Acétyl-o-phénylénédiamine.** F. 132° (B. 40, 1085). **o-Aminophényluréthane.** F. 86°. **o-Aminodiméthylaniline.** E. 217° (B. 32, 1903). **[4,6]-Dinitro-o-phénylénédiamine.** F. 215°, aiguilles rouge foncé, réduction de la pyramide sous l'influence du sulfure d'ammonium alcoolique (B. 41, 3093).

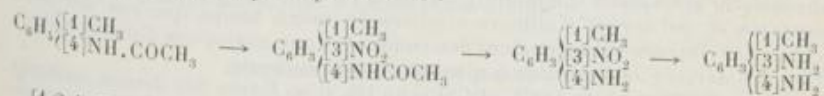
m-Phénylénédiamine. Elle fournit par action de l'acide nitreux le *triaminoazobenzène* (v. ce nom) ou *brun de Bismarck*; elle colore par suite une solution fortement étendue d'acide nitreux en jaune intense. Cette réaction peut être utilisée au dosage colorimétrique de cet acide en solution aqueuse (B. 14, 1015); lorsqu'on fait couler rapidement une solution d'un nitrite dans une solution chlorhydrique de m-phénylénédiamine, on obtient à côté du brun de Bismarck la [1,2,4]-nitroso-m-phénylénédiamine $NOC_6H_3(NH_2)_2$, feuillets rouge grenat, F. 210° (B. 37, 2276). Action de $COCl_2, CS_2$ et de l'éther oxalique, v. B. 7, 1263; 21, R. 321; 24, 2113; 36, 411. **Tétraméthyl-m-phénylénédiamine.** E. 267° (B. 30, 3110). **Tétraphénylphénylénédiamines** $C_6H_4[N(C_6H_5)_2]_2$; elles prennent naissance lorsqu'on chauffe les dichlorobenzènes avec le sel de potassium de la diphenylamine (B. 32, 1912). **m-Phénylénédicarbylamine** $C_6H_3[1,3](N:C)_2$; elle se transpose, par action de la chaleur, en nitrile isophtalique (C. 1902 I, 463). **o-Nitro- et o-aminophényl-m-phénylénédiamine** $NH_2[2]C_6H_3[NH_2]$, $C_6H_4[3]NH_2$, v. B. 34, 3089. **4-Nitro-m-phénylénédiamine** v. C. 1906 I, 517. **[2,4]-Dinitro-m-phénylénédiamine.** F. 254° (B. 39, 2538).

p-Phénylénédiamine. Elle s'oxyde sous l'influence de l'oxygène atmo-

sphérique en fournissant des cristaux rouge grenat foncé de tétraaminodiphényl-p-azophénylène $C_6H_4 \begin{matrix} (1)N(4)C_6H_4(2,5)(NH_2)_2 \\ (4)N(1)C_6H_4(2,5)(NH_2)_2 \end{matrix}$, F. 231° (décomp.) (B. 27, 480). Ag_2O la transforme en *quinone-dimimine* (v. ce nom), MnO_2 et SO_3H_2 en *quinone* (v. ce nom), le chlorure de chaux en *quinone-dichlorimine* (v. ce nom). **p-Aminodiméthylaniline** $NH_2 \begin{matrix} (4) \\ (1) \end{matrix} C_6H_4 (CH_3)_2$, F. 44°, E. 257°; on l'obtient par réduction de la p-nitroso- ou de la p-nitrodiméthylaniline (p. 129) et par dédoublement de l'*hélianthine* ou du p-diméthylaminoazobenzène (B. 16, 2235). En solution acide, elle fournit avec H_2S et le perchlorure de fer une coloration bleu foncé: *bleu de méthylène* (v. ce nom) et, pour cette raison, elle est employée comme réactif sensible de l'hydrogène sulfuré. **N,N'-diméthyl-p-phénylènediamine** $CH_3NH \begin{matrix} (4) \\ (1) \end{matrix} C_6H_4 (4)NHCH_3$, F. 53°, E. 150°; elle s'oxyde sous l'influence de Ag_2O en *quinonediméthylimine* (B. 38, 2248). **Thionyl- et formyl-p-aminodiméthylaniline**, v. B. 27, 602; 31, 2479. **p-Phénylènedicarbylamine** ($C_6H_4 \begin{matrix} (1,4) \\ (N:C)_2 \end{matrix}$), fournit par action de la chaleur le nitrile téréphthalique (C. 1902 I, 463). **Nitro-p-phénylènediamine**, F. 135°, petites aiguilles vert brillant, à partir de la [1,2,4]-dinitraniline (B. 28, 1707; 29, 2284).

Diaminotoluènes, toluylènediamines. — Les 6 isomères que la théorie permet de prévoir sont connus :

1. [1,2,3]-Toluylènediamine, F. 61°, E. 255° (A. 228, 243).
 2. [1,3,4]-Toluylènediamine, F. 88°, E. 265°.
 3. [1,2,4]-Toluylènediamine, F. 99°, E. 280°.
 4. [1,2,6]-Toluylènediamine, F. 103° (B. 17, 1959).
 5. [1,3,5]-Toluylènediamine, liq., E. 284° (A. 247, 200).
 6. [1,2,5]-Toluylènediamine, F. 64°, E. 273°.
- [1,3,4]-Toluylènediamine : c'est la diamine la plus facile à obtenir; on la prépare à partir de la p-acétyltoluidine :



[1,2,4]-Toluylènediamine, utilisée comme matière première à la préparation du rouge de toluylène (v. ce nom).

Xylylènediamines. — Les 11 diaminoxylènes ou xylylènediamines que la théorie permet de prévoir ont tous pu être préparés : 4 dérivent de l'oxyphénylènediamine : $(NH_2)_2 \begin{matrix} (1,2) \\ (3,4) \end{matrix} (CH_3)_2$, F. 89°, -[4,5], F. 126°, -[3,5], F. 78°, -[3,6], F. 75°; 4 dérivent de la m-phénylènediamine : $(NH_2)_2 \begin{matrix} (1,3) \\ (4,5) \end{matrix} (CH_3)_2$, F. 67°, -[2,4], F. 66°, -[4,6], F. 105°, -[2,5], F. 103°, et les 3 autres dérivent de la p-phénylènediamine $(NH_2)_2 \begin{matrix} (4,4) \\ (2,3) \end{matrix} (CH_3)_2$, F. 116°, -[2,6], F. 104°, -[2,5], F. 150° (B. 35, 636).

[1,2,3,5,6]-o-Diaminopseudocumène, F. 90°. [1,4,3,5,6]-p-Diaminopseudocumène, F. 78° (B. 24, 1647). Diaminomésitylène, F. 90° (A. 141, 134; 179, 176) etc...

Dans les phénylènediamines méthylées dans le noyau, le groupement amidyle qui se trouve en position para par rapport à un groupement méthyle s'acidyle beaucoup plus facilement que l'amidyle en position o- ou m- (B. 35, 684). Influence des groupes alcoyles du noyau sur l'alcoylation à l'azote des phénylènediamines, v. C. 1902 I, 1279.

p-Aminodiphénylamine $NH_2 \begin{matrix} (4) \\ (1) \end{matrix} C_6H_4 (4)NH_2$, F. 75°; elle se forme par réduction

tion de la p-nitrosodiphénylamine à l'aide de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ et prend également naissance par réduction électrolytique du nitrobenzène en solution dans l'acide fluosilicique. Le perchlorure de fer l'oxyde en *éméraldine* (v. ce nom) (B. 40, 289).

p-Diaminodiphénylamine. F. 158°, transposition semidinique du p-aminohydrazobenzène (C. 1906 I, 232).

p-Aminotriphénylamine $\text{NH}_2[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. F. 145-148°, réduction du dérivé nitré correspondant. p-Chloranilnotriphénylamine $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, F. 77-81°; elle prend naissance par une suite de réactions complexes lors du dédoublement de la tétraphénylhydrazine (v. ce nom) à l'aide d'acide chlorhydrique (B. 41, 3507).

Condensations des o-diamines.

Les o-diamines, au contraire des m- et p-diamines, possèdent à un très haut degré la propriété de donner naissance à des produits de condensation et en particulier à des systèmes cycliques penta-ou hexa-atomiques qui seront étudiés en même temps que les combinaisons *hétérocycliques*. La condensation s'effectue lorsque les atomes d'hydrogène des deux groupements aminés d'une o-diamine sont substitués par des radicaux polyvalents; dans certains cas, les atomes d'azote qui se trouvent en position ortho peuvent s'unir directement.

1. Par action de SO_2 et de SeO_2 , on obtient les *piacthiols* (v. ce nom) et les *piascénols* (v. ce nom).

2. Par action de l'acide nitreux, on obtient les *azimides* (v. ce nom).

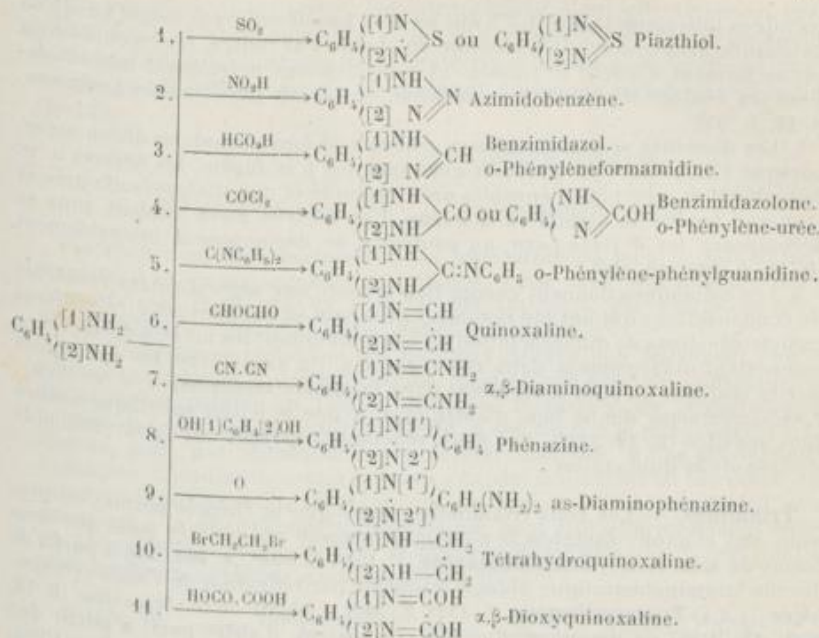
3. Les o-diamines se combinent aux acides, à leurs chlorures et à leurs anhydrides, ainsi qu'aux aldéhydes, en fournissant des *amidines cycliques*; *anhydrobases* ou *aldéhydines* (Ladenburg), combinaisons voisines des *glyoxalines* ou *imidazols* et qui seront d'ailleurs étudiées en même temps que ces derniers composés. On observe également des condensations analogues dans la réduction des dérivés acidylés des o-nitramines (Hobrecker).

4. Sous l'influence de COCl_2 et CSCl_2 ou CS_2 , il se forme des *dérivés cycliques de l'urée* et de la *thio-urée*; la condensation avec l'urée et la thio-urée et le sulfocyanate d'ammonium fournit des dérivés analogues (p. 133).

5. Les carbodiimides (p. 122) et les phénylsénevoles (p. 121) conduisent à des *dérivés cycliques de la guanidine*.

6. Une autre réaction particulièrement intéressante est la formation des *quinoxalines* (Hinsberg) par combinaison des o-diamines avec le glyoxal et d'autres dérivés α -dicarbonylés, ainsi qu'avec le glucose par élimination d'eau.

On obtient des chaînes fermées hexatomiques analogues par condensation des o-diamines 7. avec le cyanogène, 8. avec les o-dioxybenzènes. 9. L'oxydation de l'o-phénylènediamine conduit à l'as. *diaminophénazine* 10. Les dérivés dibenzènesulfonés de l'o-phénylènediamine se condensent avec les dérivés dihalogénés tels que l'iodure de méthylène, le bromure d'éthylène, le bromure de triméthylène, en donnant naissance à des diamines cycliques qui, par élimination d'acide benzène-sulfonique, fournissent les phénylène-alcoylènediamines correspondantes (B. 28, B. 756). 11. Les o-phénylènediamines se condensent avec l'acide oxalique et les acides bibasiques homologues et d'autre part avec l'acide o-phthalique en conduisant à des chaînes cycliques renfermant un nombre d'atomes plus élevé (A. 327, 9).



Les o-aminophénols, les o-aminothiophénols et les o-dioxybenzènes donnent lieu à des réactions analogues à celles des o-diamines.

Diagnose des o-, m- et p-diamines.

1. Les paradiamines sont utilisées à la préparation d'un certain nombre de matières colorantes. L'oxydation d'un mélange de paradiamines et de monoamines primaires (ou de phénols) à température ordinaire conduit à des matières colorantes appartenant au groupe de l'indamine et de l'indophénol; à température plus élevée, on obtient des safranines (v. ce nom). Les paradiamines qui renferment un groupement NH_2 libre s'oxydent, d'autre part, sous l'influence du perchlorure de fer, en donnant naissance par action d' H_2S à des colorants sulfurés de la série de la thiodiphénylamine (Lauth). Par oxydation à l'aide de MnO_2 et SO_3H_2 , les p-diamines se transforment en quinones, composés à odeur caractéristique. Enfin, les diamines se colorent au contact du perchlorure de fer (B. 17, R. 431), v. plus haut o-phénylène-diamine.

2. Les o-diamines, sous l'influence de l'acide nitreux, fournissent des dérivés azimides (v. plus haut); les m-diamines conduisent à des colorants aminoazoïques bruns (v. brun de phénylène, p. 165; réaction de l'acide nitreux) (B. 11, 624, 627); sous l'influence d'un excès d'acide nitreux, on obtient en solution acide des dérivés bisdiazooïques; les p-diamines donnent également naissance à des dérivés bisdiazooïques.

3. Chauffés avec le sulfocyanate d'ammonium, les chlorhydrates des diamines fournissent des disulfocyanates $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2\text{HSCN})_2$. Les sulfocyanates des o-diamines donnent naissance, lorsqu'on les chauffe à 120° , à des thio-urées.

cycliques telles que $C_6H_4(NH)_2CS$ qui ne sont pas désulfurées même lorsqu'on les chauffe avec une solution alcaline de plomb. Par contre, les combinaisons qui se forment à partir des méta- et paradiamines noircissent immédiatement au contact d'une solution alcaline de plomb (réaction de Lellmann, *B.* 18, B. 326).

4. Les diamines se combinent aux sénévols en fournissant des dithio-urées. Lorsque l'on soumet les produits ainsi obtenus à la fusion, les dérivés *o*-se dédoublent en une phénylènesulfo-urée cyclique et une dialcoylsulfo-urée et la masse fondue se solidifie à nouveau. Les dérivés méta fondent sans se décomposer, les dérivés para, au contraire, se décomposent intégralement (*B.* 18, B. 327; 19, 808).

5. Les *o*-diamines donnent encore lieu à toute une série d'autres réactions de condensations qui ont été résumées plus haut et qui peuvent être utilisées comme réactions de différenciation de ces *o*-diamines, les *m*- et *p*-diamines se comportant différemment dans ces réactions. On caractérise les *o*-diamines par la réaction qu'elles fournissent avec la *phénanthrènequinone* (v. ce nom); l'*acide croconique* donne lieu, d'autre part, à une réaction spécifique encore plus sensible (*B.* 19, 2727). Ces deux réactions reposent sur la formation de dérivés de la quinoxaline.

Triamines. — Les trois triaminobenzènes que la théorie permet de prévoir sont connus: toutefois le *s*-triaminobenzène n'a pu être isolé que sous forme de sels. [1,2,3]-**Triaminobenzène**, F. 103°, E. 330° (*A.* 163, 23), à partir de l'acide triaminobenzoïque, obtenu lui-même par réduction de l'*acide chrysanthémique*. [1,2,4]-**Triaminobenzène**, F. 132°, E. 340°, à partir de la *chrysoïdine* (*B.* 10, 659; 15, 2196) ou diaminoazobenzène (p. 164) et, d'autre part, à partir des dérivés nitro-aminés correspondants (*B.* 19, 1253). Par oxydation à l'air libre, elle se transforme en colorant du groupe de l'*eurhodine* (*B.* 22, 856). [4CH₃, 2,3,4]-**Triaminotoluène** (*B.* 14, 2657). **Triaminomésitylène**, F. 118°, v. C. 1898 II, 539. Di-, tétra-, hexaméthyltriamines, v. *B.* 29, 1053; 30, 3110.

Tétramines. — v-, [1,2,3,4]-**Tétraminobenzène**, réduction de la *diquinoyl-tétrozime* (*B.* 22, 1649). *s*-, [1,2,4,5]-**Tétraminobenzène**, à partir de la dinitro-*m*-phénylènediamine; elle donne lieu aux réactions des *o*- et *p*-diamines (*B.* 22, 440; comp. *B.* 30, 346). *as*-, [1,2,3,5]-**Tétraminobenzène**, à partir du tétranitrobenzène, v. *B.* 34, 57.

Pentamines. — **Pentaminobenzène**, à partir de la trinitro-*m*-phénylènediamine; **pentaminotoluène** $CH_3C_6H_3(NH_2)_5$, à partir de la trinitro-*s*-toluylènediamine (*B.* 26, 2304).

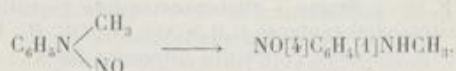
L'instabilité des polyamines croît avec le nombre des groupements aminés qu'elles renferment.

Les groupements NH_2 des *s*-triaminobenzènes se laissent facilement substituer par des groupements OH lorsqu'on les chauffe avec HCl; le triaminobenzène sym. donne naissance à la phloroglucine (*M.* 21, 20; 22, 983).

6. Phénylnitrosamines, nitrosanilines, dérivés isodiazoïques

Les phénylnitrosamines s'obtiennent de la même façon que les nitrosamines acycliques (I. I), par action du nitrite de potassium sur les chlorhydrates des bases cycliques secondaires; cette réaction peut être utilisée à la différenciation des bases secondaires et à leur séparation des

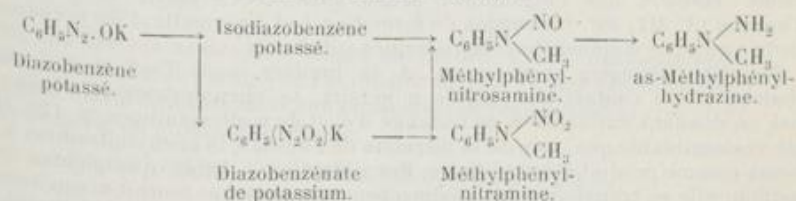
bases primaires et tertiaires, les nitrosamines étant effectivement précipitées de la solution acide du mélange des bases sous forme de liquides huileux. Les phénylnitrosamines, traitées par l'acide chlorhydrique gazeux en milieu alcoolique ou étheré, donnent naissance aux p-nitrosoanilines (p. 128).



Méthylphénylnitrosamine. p-Nitrosomonométhylaniline.

Par réduction, elles fournissent des hydrazines ou bien se dédoublent en ammoniac et bases secondaires initiales. Elles sont entraînaibles par la vapeur d'eau (B. 10, 329; 22, 1006; A. 190, 151) mais, par contre, se décomposent lorsqu'on les soumet à la distillation sèche.

Les nitrosamines possèdent des relations étroites non seulement avec les amines secondaires et les hydrazines, mais encore avec les diazoïques : le diazobenzène potassé (p. 142) se transpose facilement en isodiazobenzène potassé qui, par action de CH_3I , conduit, à son tour, à la phénylméthylnitrosamine, puis, par réduction de ce dernier composé, à l'as-phénylméthylhydrazine. L'isodiazobenzène potassé s'oxyde facilement en donnant naissance au diazobenzénate de potassium. Ce dernier sel, traité par CH_3I , donne naissance à la phénylméthylnitramine qui peut être ultérieurement réduite en phénylméthylnitrosamine et as-phénylméthylhydrazine : ces relations sont mises en évidence dans le tableau suivant :



Phénylméthylnitrosamine $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{NO}$, F. 12-15° (B. 27, 365 *Ann.*); on l'obtient aussi par ébullition d'une solution aqueuse de nitrosophényl-glycine $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{CH}_2\text{COOH}$ (B. 32, 247). Sous l'influence de la potasse fondue, le groupement méthyle est éliminé et il se forme de l'isodiazobenzène potassé (p. 143) : à froid, la phénylméthylnitrosamine fournit, par action de HCl en solution alcoolique, un chlorhydrate $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{CH}_3] \text{HCl}$, qui se transpose à l'ébullition ou par simple action de la chaleur en p-nitrosométhylaniline isomère (B. 35, 2975). **Phényléthylnitrosamine** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}$, huile jaune à odeur d'amandes amères (B. 7, 218). **Diphénylnitrosamine** $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NNO}$, F. 66°, tables jaune pâle. Elle se dissout dans SO_2 concentré avec une coloration bleue. Autres phénylnitrosamines, v. B. 33, 100.

N-Nitrosanilides. — Les nitrosanilides possèdent avec les diazoïques des relations plus étroites encore que les phénylcoylnitrosamines. Elles prennent naissance 1. par action de l'acide nitreux sur les anilides en milieu acétique, 2. par action des chlorures d'acides sur les sels alcalins des diazoïques (aussi bien des isodiazoïques que des diazoïques normaux) en solution alcaline. HCl gazeux les dédouble inversement en anilides et chlorure de nitrosyle NOCl ; les agents de réduction agissent dans le même sens; les alcalis, par contre, même à basse température, éliminent les groupements

acidyles avec formation des diazotates alcalins; le sulfite de potassium réagit sur la nitroso-acétanilide en donnant naissance aux acides benzéne-diazosulfonique et phénylhydrazinedisulfonique; la nitroso-acétanilide se combine au benzène en conduisant par élimination de N_2 au diphenyle (B. 30, 366; A. 325, 226). N-Nitrosoformanilide $C_6H_5N(NO)CHO$, F. -39° . N-Nitrosoacétanilide $C_6H_5N(NO)COCH_3$, F. 40° . p-Bromo-N-nitrosoacétanilide, aiguilles jaunes, explosant à 88° . La N-nitrosodiphénylurée $C_6H_5N(NO).CO.NHC_6H_5$, F. 82° (décomp.), jouit de propriétés identiques à celles des nitrosoanilides.

7. Phénylnitramines, nitranilines.

Acide diazobenzénique, nitranilide, phénylnitramine $C_6H_5NH.NO_2$ ou $C_6H_5N:NOOH$, F. 46° , cristaux incolores; on l'obtient 1. par oxydation du diazo- ou de l'isodiazobenzène potassé, sous l'influence du ferriocyanure ou du permanganate de potassium (B. 28, R. 82), à côté de nitrosophénylhydroxylamine isomère $C_6H_5N(NO)OH$ (B. 42, 3568); 2. par nitration de l'aniline sous l'influence de l'anhydride azotique, (B. 27, 584, v. 29, 4015; A. 314, 94); 3. par action du sodium sur une solution éthérée d'aniline et de nitrate d'éthyle (C. 1905 II, 894); 4. par dédoublement du perbromure de diazobenzène sous l'influence des alcalis, à côté de nitrosobenzène (B. 27, 1273; 28, R. 31); 5. par action de chlorure d'azotyle sur l'aniline (B. 27, 668); 6. par action de l'anhydride acétique sur le nitrate d'aniline avec élimination d'eau, de la même manière que l'acétanilide prend naissance à partir de l'acétate d'aniline (A. 314, 99). Les modes de formation 1 et 6 permettent de préparer toute une série d'acides diazobenzéniques substitués.

Propriétés physiques et chimiques. A la lumière, sous l'influence de la chaleur et au contact des acides minéraux, la phénylnitramine s'isomérisse en donnant naissance à un mélange d'o- et de p-nitro-anilines (p. 126). Il est vraisemblable que, lors de la nitration de l'aniline, la phénylnitramine se forme comme produit intermédiaire. Par réduction à l'aide d'amalgame de sodium, elle se transforme en isodiazobenzène sodé qui fournit à son tour facilement la phénylhydrazine (B. 27, 1181); par action du zinc et de l'acide acétique, elle donne naissance au diazobenzène. Elle donne des sels: sel de potassium $C_6H_5N_2O_2K$ et sel de sodium, feuillets blancs brillants. Le sel de Na traité par CH_3I fournit l'éther α -méthylique, la **phénylméthylnitramine** $C_6H_5N \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}$, F. 39° , qui se transpose, sous l'influence de l'acide sulfurique en o- et p-nitrométhylaniline et se transforme, sous l'influence d'une solution de potasse caustique à chaud en méthylaniline et par réduction en méthylphénylnitrosamine, α -méthylphénylhydrazine et monométhylaniline. Par action de l'iodure de méthyle sur le sel d'argent, on obtient l'éther **méthilylique de l'acide β -diazobenzénique** $C_6H_5N:NOOCH_3$, huile brun jaune, à odeur d'héliotrope (B. 27, 359; comp. B. 31, 177, 574).

Acides diazobenzéniques homologues. — Les phénylnitramines trisubstituées symétriques renfermant des groupements aminés en position o et p, ne sont pas susceptibles de se transposer en nitro-anilines. Elles sont stables vis-à-vis des acides minéraux et peuvent s'obtenir, par suite, par nitration directe des anilines correspondantes à l'aide d' NO_2H concentré.

Acide o-diazotoluénique, huile incolore; **acide p-diazotoluénique**, F. 52° . **Acide diazopseudocuménique**, F. 87° . **Acides o-, m-, et p-nitrodiazobenzéniques**, F. 65° , 86° , 114° (B. 28, 399). **Dinitro-p-tolylméthylnitramine** $(NO_2)_2C_6H_3(CH_3).N(CH_3)NO_2$,

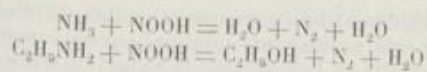
F. 138°; on l'obtient par action de l'acide nitrique sur la diméthyl-p-toluidine (B. 29, 1015).

[2,4,6]-Trichlorophénylnitramine, F. 133°. [2,4,6]-Tribromophénylnitramine F. 144° (C. 1905 I, 1231). [2,4]-Dinitrophénylnitramine, F. 101° (décomp.), action de l'acide nitrique concentré sur l'o- et la p-nitraniline ou sur la 2,4-dinitraniline (A. 339, 229). [2,4,6]-Trinitrophénylnitramine, composé extraordinairement explosif qui se forme comme produit accessoire dans la nitration de l'aniline (B. 41, 3094; 42, 2959).

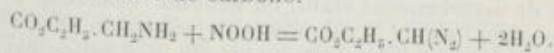
8. Dérivés diazoïques.

Les dérivés diazoïques cycliques présentent un intérêt considérable tant par la facilité avec laquelle ils fournissent les produits de substitution les plus divers des carbures aromatiques que parce qu'ils constituent les composés intermédiaires de la préparation des colorants azoïques extrêmement importants au double point de vue théorique et pratique.

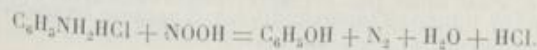
Les amines primaires acycliques, traitées par l'acide nitreux, échangent leur groupement aminé contre le groupement oxhydryle, cette réaction correspondant identiquement à celle de l'acide nitreux sur l'ammoniac qui donne naissance à de l'azote et de l'eau :



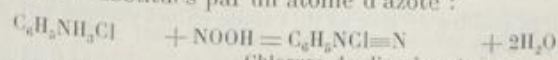
Parmi les dérivés azotés des acides aldéhydes, l'éther diazoacétique, composé qui résulte de l'action de l'acide nitreux sur l'éther glycolique, nous a déjà fourni un exemple d'une combinaison renfermant le complexe $-\text{N}=\text{N}-$ uni à un atome de carbone.



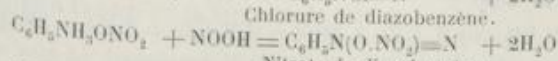
L'action ménagée de l'acide nitreux sur les sels des amines phénoliques primaires est tout à fait comparable à cette réaction des éthers α -aminés acycliques à laquelle elle est, d'ailleurs, bien antérieure. Lorsqu'on fait réagir l'acide nitreux sur une solution aqueuse des sels des phénylaminés primaires sans prendre la précaution de refroidir, on détermine comme dans le cas des amines acycliques, la substitution du groupement aminé par un hydroxyle :



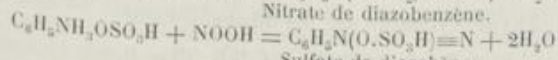
Si, par contre, on effectue la réaction à basse température, trois atomes d'hydrogène sont substitués par un atome d'azote :



Chlorure de diazobenzène.



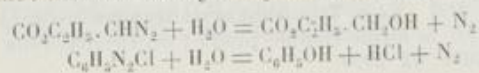
Nitrate de diazobenzène.



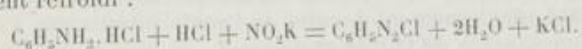
Sulfate de diazobène.

Les dérivés diazoïques aromatiques se différencient des combinaisons

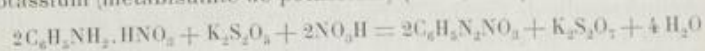
correspondantes acycliques en ce qu'un seul des atomes d'azote, et non plus les deux, se trouve uni directement au noyau carboné, le groupe-ment N_2 se trouvant lié, d'autre part, à un atome ou à un radical monovalent. Sous l'influence de l'eau à l'ébullition, les deux classes de composés donnent naissance aux dérivés hydroxylés correspondants :



Modes de formation des diazoïques. — 1 a) On dirige un courant d'anhydride azoteux, obtenu en réduisant l'acide nitrique par l'acide arsénieux, dans une bouillie aqueuse du sel à diazoter, refroidie dans la glace. La solution du sel de diazobenzène est précipitée par un mélange d'alcool et d'éther. 1 b) On ajoute à la solution refroidie du sel à diazoter la quantité calculée d'acide (B. 8, 1073; 25, 1974 Ann.; 29, R. 1158) nécessaire pour mettre en liberté l'acide nitreux du nitrite de potassium ou de sodium dont on laisse couler peu à peu la solution aqueuse dans le mélange convenablement refroidi :



1c. Les amines faiblement basiques, par exemple, la dinitraniline, qui ne fournissent pas de sels stables en solution aqueuse sont dissoutes dans l'acide nitrique concentré et l'on effectue la réduction d'une molécule d'acide nitrique en acide nitreux en ajoutant la quantité nécessaire de pyrosulfite de potassium (métabisulfite de potassium) (B. 42, 2956) :



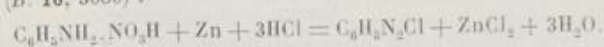
2. Les sels de diazobenzène étant, en général, beaucoup plus solubles dans l'eau que dans l'alcool, il est préférable, lorsqu'on veut isoler les sels de diazobenzène à l'état solide, d'effectuer la diazotation par les nitrites alcooliques (t. I) en milieu alcoolique ou acétique (v. B. 34, 3338).

Il existe, en outre, un certain nombre d'autres méthodes industrielles qui permettent de préparer les sels de diazobenzène à l'état solide (v. par exemple: C. 1898 I, 295; II, 742).

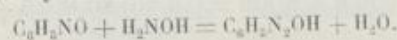
Dans certains cas, lorsqu'on fait réagir une solution d'un sel de diazonium sur la solution d'un sel d'aniline, il se produit une double décomposition caractéristique; c'est ainsi, par exemple, que le chlorure de nitrodiazobenzène réagit sur la toluidine en donnant naissance au chlorure de diazotoluène et à la nitraniline etc., (B. 29, 287) :



3. Action de la poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique sur les nitrates d'amines (B. 46, 3080) :



4. Action de l'hydroxylamine sur les nitrosobenzènes :



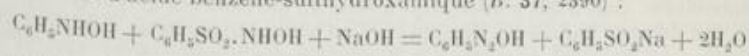
5. Lorsqu'on dirige un courant de bioxyde d'azote dans une solution chlor

roformique de nitrosobenzène, il se forme du nitrate de diazobenzène qui se précipite (B. 30, 512; 31, 1528) : $C_6H_5NO + 2NO = C_6H_5N_2NO_3$.

6. Saponification de la nitrosoacétanilide par les alcalis caustiques (p. 136).

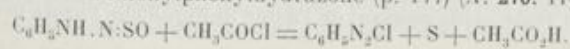
7. Action de l'amidure de sodium sur le nitrobenzène (B. 37, 629).

8. Action d'une solution de soude caustique sur un mélange de phénylhydroxylamine et d'acide benzène-sulphydroxamique (B. 37, 2390) :



9. Action de HgO sur les sels de phénylhydrazine ou action du chlore et du brome sur une solution alcoolique des phénylhydrazines libres à basse température. Cette dernière méthode convient particulièrement à la préparation des sels de diazonium solides (p. 171).

10. Action du chlorure de thionyle, du chlorure d'acétyle et d'autres chlorures d'acides sur la thionylphénylhydrazone (p. 177) (A. 270, 116) :



Propriétés physiques. — Les sels des diazoïques sont généralement cristallisés et incolores, mais brunissent facilement à l'air. Ils sont très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et sont précipités de leurs solutions alcooliques par l'éther. Conductibilité électrique et cryoscopie, v. B. 28, 1734, 2020. Ce sont des composés généralement très instables (B. 24, 324) qui se décomposent par action de la chaleur ou sous l'influence d'un choc en explosant violemment. Ils sont, d'autre part, extrêmement actifs et donnent lieu à de très nombreuses réactions dans lesquelles l'azote est mis en liberté avec substitution directe du groupe diazoïque fixé sur le noyau benzénique par les halogènes, l'hydrogène, l'oxydyle et d'autres radicaux monovalents.

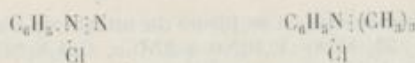
Historique, constitution et isomérisation des dérivés diazoïques :

Les dérivés diazoïques ont été découverts en 1866 par Peter Griess (A. 137, 39) qui admit que les sels correspondants n'étaient autres que les produits d'addition de $C_6H_5N_2$ et des acides, par exemple HCl. Kékulé montra ultérieurement que le groupement azoïque se trouve uni à un seul atome de carbone du benzène et, d'autre part, au radical de l'acide employé à la diazotation, par exemple $C_6H_5N = NCl$ (Z. f. Ch. N. F., (1866) 2, 308; *Chemie der Benzolderivate* 1, 223). Plus récemment, Blomstrand, A. Strecker et E. Erlenmeyer ont attribué aux sels des diazoïques une constitution analogue à celle des sels d'ammonium, par exemple $C_6H_5N(Cl)=N$.

Le groupement azoïque N_2 est directement fixé sur le noyau benzénique par substitution d'un seul atome d'H et ce fait est vérifié par l'existence de com-

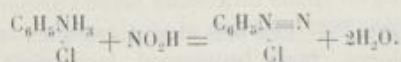
posés tels que la diazide tétrabromobenzènesulfanilique $C_6Br_4\left\langle \begin{matrix} N_2 \\ SO_3 \end{matrix} \right\rangle$ (B. 10, 1537). Les relations qui existent entre les sels de diazobenzène, les hydrazines (E. Fischer, A. 190, 100) et les dérivés azoïques mixtes constituent, d'autre part, une preuve à l'appui de la formule de Kékulé.

On admet toutefois actuellement de préférence la formule de Blomstrand pour les sels de diazoïques (B. 29, R. 93, 783); elle concorde mieux avec un certain nombre de recherches comparées sur la conductibilité électrique et la cryoscopie des sels de diazoïques, d'une part, et d'autre part, des sels d'ammonium et des sels alcalins (B. 28, 1734, 2020; 32, 2043, 3135); on rapproche les sels de diazoïques des sels d'ammonium quaternaires :



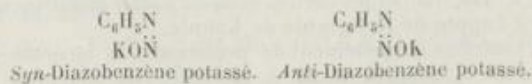
et on les désigne, par suite, sous le nom de sels de *diazonium*.

Cette conception se trouve vérifiée par la faible solubilité du perchlorate de diazonium, tout à fait comparable à celle du perchlorate de potassium; en outre, les dérivés halogénés diazonium sont susceptibles de se combiner aux halogènes en donnant naissance à des composés d'addition (p. 141) et ils partagent cette propriété avec les dérivés halogénés des tétraleoylammonium (t. I) et les dérivés halogénés d'un certain nombre de métaux alcalins, par exemple le caesium et le rubidium. La formation des sels de diazoïques par action de l'acide nitreux sur les sels d'aniline concorde également avec l'hypothèse de Blomstrand et l'on n'est pas obligé pour se l'expliquer, d'admettre, comme cela était nécessaire avec la formule de Kékulé, une migration du reste acide passant de l'azote anilique sur l'azote provenant de l'acide nitreux :



Les hydrates basiques correspondant aux sels de diazonium sont extrêmement instables (v. B. 31, 340, 1612; 33, 2147) et se transforment vraisemblablement par migration atomique en dérivés diazoïques du type de Kékulé (v. plus haut). Le caractère chimique de ces hydrates nouveaux (qui ne peuvent être isolés non plus que leurs isomères) n'est d'ailleurs plus le même : ce sont des acides, susceptibles de fournir des sels métalliques $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{NOK}$. Sous l'influence des acides minéraux, ces sels métalliques régénèrent les sels de diazonium des acides. Les sels alcalins des diazoïques ou diazotates alcalins se transposent à leur tour soit partiellement à température ordinaire, soit sous l'influence de la chaleur (B. 29, 455) en isodiazotates alcalins stables qui se différencient des précédents en ce qu'ils ne sont pas susceptibles de se « copuler » en milieu alcalin, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent plus, ou tout au moins difficilement, se combiner aux amines phénoliques et aux phénols avec production de colorants azoïques (Schraube et Schmidt, B. 27, 514). On croyait pouvoir à l'origine attribuer à ces isodiazotates la structure $\text{C}_6\text{H}_5\text{NMe}\cdot\text{NO}$ et les faire dériver de la forme « nitrosamine » des diazoïques en se basant sur ce fait qu'ils fournissent facilement des phénylméthylnitrosamines (p. 135) par action de l'iode de méthyle. Toutefois, dans certains cas les isodiazotates fournissent d'abord par acidification, des hydrates acides renfermant des groupements oxhydryle et susceptibles d'ailleurs, en général, de s'isomériser très rapidement en formes « nitrosamine » neutres et plus stables $\text{ArNH}\cdot\text{NO}$ (v. t. I *pseudo-acides*) (B. 35, 2964).

D'après Hantzsch¹, l'isomérisie des sels métalliques des diazoïques (diazotates) résulte de phénomènes de stéréoisomérisie (comp. t. I : stéréoisomérisie des dérivés éthyléniques et t. II : benzaldoximes) :

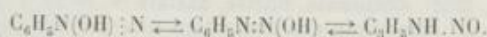


Comme on l'a vu plus haut, les diazotates normaux et les isodiazotates ne

¹ Hantzsch, *Die Diazoverbindungen*, Stuttgart, 1902.

se copulent pas avec une égale facilité et cette différence dans leur activité, qui s'étend d'ailleurs à un certain nombre d'autres réactions, provient, suivant Hantzsch, d'une quantité d'énergie plus considérable accumulée dans les premiers de ces isomères; les deux groupes de diazotates pourraient donc être envisagés comme renfermant respectivement les isomères labiles et les isomères stables (v. également t. I : *isomérisie dynamique*).

Il existe, d'après cela, quatre classes de dérivés diazoïques qui sont susceptibles de se transformer plus ou moins facilement les uns dans les autres : 1. Sels de diazonium; 2. et 3. diazotates normaux et isodiazotates, ou syn- et anti-, ou labiles et stables; 4. nitrosamines primaires. On peut représenter schématiquement ces diverses transformations :



Les acides diazobenzènesulfoniques et, surtout, les diazocyanures (p. 144) jouissent de la même propriété que les sels métalliques des diazoïques, d'engendrer d'autres séries isomères : ArN_2CN peut aussi bien être un cyanure de diazonium qu'un diazocyanure labile ou stable (syn- ou anti-) (cyanure d'azobenzène, v. nomenclature B. 33, 2556).

1. **Sels de diazonium.** — Chlorure de diazobenzène, *chlorure de benzènediazonium* $C_6H_5N_2Cl$, aiguilles incolores (B. 23, 2996; 28, 2053; 34, 3338). Chloroplatinate $[C_6H_5N_2Cl]_2 PtCl_4$, prismes jaunes. Chloraurate $C_6H_5N_2Cl \cdot AuCl_3$ (A. 137, 52). Chloromercurate $C_6H_5N_2Cl \cdot HgCl_2$, aiguilles blanches, décomp. vers 122°.

Bromure de diazobenzène $C_6H_5N_2Br$: il se sépare sous forme de feuillets blancs lorsqu'on ajoute du brome à une solution éthérée de diazoaminobenzène: la tribromaniline reste en solution. Bromocuprate $C_6H_5N_2Br \cdot Cu_2Br_2$, aiguilles jaune rouge se dédoublant par action de l'eau en bromure cuivreux, azote et bromobenzène (p. 147) (B. 28, 1741).

Fluorhydrates de fluorures de diazobenzène tels que $C_6H_5N_2F \cdot HF$ et azides diazobenzéniques telles que $NO_2C_6H_4N_2N_3$, v. B. 36, 2058, 2059.

Dérivés perhalogénés des diazoïques. Les dérivés halogénés diazonium fixent facilement deux atomes d'halogènes: des 10 combinaisons avec les halogènes Cl, Br, I dont on peut prévoir l'existence, toutes, jusqu'au trichlorure, sont connues et il est à remarquer que la combinaison, $C_6H_5N_2BrI$ prend aussi bien naissance par action de BrI sur le chlorure que par action de ICl sur le bromure (B. 28, 2754). **Perbromure de diazobenzène** $C_6H_5N_2Br_3$: il se précipite de la solution aqueuse du nitrate de diazobenzène par addition d'une solution de Br dans HBr ou NaBr, sous forme d'une huile brune qui cristallise au bout de peu de temps. On l'obtient facilement par action d'un excès de brome en milieu acétique sur la phénylhydrazine (C. 1909 II, 274). Insoluble dans l'eau et l'éther, il cristallise dans l'alcool à froid en feuillets jaunes. Par lavage prolongé à l'éther, il se transforme en bromure de diazobenzène. A l'air humide, il se dédouble avec formation de phénol et de tribromophénol. Au point de vue chimique, il se comporte comme un mélange de bromure de diazobenzène et de brome libre (B. 41, 2607). Un certain nombre de combinaisons organiques peuvent être ainsi bromées sous l'influence du perbromure de diazobenzène, avec formation simultanée d'acide bromhydrique et de bromure de diazobenzène. Par action d'ammoniaque sur le perbromure de diazobenzène, on obtient la diazobenzène-imide (p. 157). Les alcalis le dédoublent en donnant naissance, à côté de nitrosobenzène, au diazobenzénate de potassium (p. 135). L'alcool à l'ébullition le transforme en bromobenzène (p. 147).

Nitrate de diazobenzène $C_6H_5N_2O.NO_2$, longues aiguilles incolores, qui explosent violemment sous l'influence d'un léger échauffement, d'un choc ou d'une simple pression, comme le fulminate de mercure ou l'iodure d'azote.

Sulfate de diazobenzène $C_6H_5N_2O.SO_3H$, aiguilles prismatiques incolores explosant à 100°. On l'obtient, soit par diazotation du sulfate d'aniline, soit par action de l'acide sulfurique sur le nitrate de diazobenzène (B. 28, 2049).

Perchlorate de diazobenzène $C_6H_5N_2O.ClO_4$; sa faible solubilité est comparable à celle du perchlorate de potassium. Il se sépare sous forme d'aiguilles prismatiques lorsqu'on fait agir l'acide perchlorique sur une solution aqueuse de chlorure de diazobenzène et explose avec une extrême violence, même à l'air humide (B. 39, 2713, 3146).

Oxalate (B. 28, 2059). **Carbonate, nitrite, acétate**, v. B. 28, 1741.

Les cyanures de diazonium correspondant aux dérivés halogénés diazonium s'obtiennent sous forme des cyanures doubles d'argent correspondants, par exemple **cyanure double d'argent et de p-bromodiazonium** $BrC_6H_4N(CN):N$, $AgCN$ (B. 30, 2546; comp. également cyanure d'anisoldiazonium B. 34, 4166); les cyanures de diazonium s'isomérisent très facilement en diazocyanures (p. 144).

Sulfocyanate de diazobenzène $C_6H_5N_2.SCN$, composé jaune explosif, que l'on obtient par action du sulfocyanate de potassium sur le chlorure de diazobenzène; le **sulfocyanate de p-chlorodiazobenzène** $Cl[C_6H_4N_2.SCN]$ s'isomérisent facilement en chlorure de p-sulfocyanodiazobenzène $(CNS)[C_6H_4N_2Cl]$; des migrations de ce genre entre les atomes substituant l'hydrogène du noyau benzénique et le reste acide du groupement diazonium sont assez fréquentes et ont été observées dans un grand nombre de cas, bien qu'exclusivement toutefois, dans le cas de substitutions o-et p-. C'est ainsi, par exemple, que le chlorure de 2,4-dibromobenzènediazonium fournit un bromure de chlorobromodiazonium et que le chlorure de [2,4,6]-tribromodiazonium conduit au bromure de dibromochlorodiazonium (B. 31, 1253, 33, 505; 36, 2069).

Dichlorure de p-phénylènebisdiazonium $C_6H_4(N_2Cl)_2$, aiguilles jaunes, très explosives (B. 30, 92).

2. Hydrates diazoïques normaux, diazohydrates, (syn- ou labiles). —

Ils sont inconnus à l'état libre. Lorsqu'on tente de les mettre en liberté par action des acides sur leurs sels de potassium, on obtient dans certaines conditions, des précipités extraordinairement explosifs et instables qui sont non pas les hydrates eux-mêmes, mais bien leurs anhydrides, par exemple **diazobenzène-anhydride** $[C_6H_5N_2]_2O$, **p-chlorodiazobenzène-anhydride** $[ClC_6H_4N_2]_2O$. Ces composés se dissolvent dans les acides en régénérant les sels de diazonium, dans les alcalis en donnant les sels métalliques des diazoïques; ils tournissent avec l'ammoniac des dérivés bisdiazaminés, avec les anilines des dérivés diazoaminés, avec l'acide cyanhydrique des diazocyanures (p. 144), avec l'acide benzenesulfonique des diazosulfones (p. 144) (B. 29, 451; 31, 637).

Hydrate de diazobenzène potassé $C_6H_5N_2OK$; on l'obtient en faisant couler une solution aqueuse saturée de chlorure de diazobenzène dans un excès de potasse caustique très concentrée (B. 29, 461). Feuilletés blancs nacrés qui régénèrent facilement le chlorure de diazobenzène. Le sel de sodium se forme en petites quantités par action de l'amidure de sodium sur le nitrobenzène (B. 37, 629) ou de NH_2OH sur le nitrosobenzène en solution alcaline (B. 38, 2056). Le diazobenzène potassé fournit, par action des alcools et déjà à froid, des diazoéthers (B. 29, 448); réduction en phénylhydrazine, v. B. 30, 339. Par oxydation de solutions alcalines de diazobenzène à l'aide de ferriocyanure

de potassium, de permanganate de potassium ou d'eau oxygénée, il fournit principalement de la nitraniline (*acide diazobenzénique*) (p. 136), à côté d'une petite quantité de nitrosobenzène (p. 87), de nitrobenzène (p. 80), d'azobenzène (p. 160), de nitrosophénylhydroxylamine (p. 90) et de diphényle. Par action de chlorure de benzoyle et de soude caustique, le sel de potassium du diazobenzène se transforme en nitrosobenzanilide $C_6H_5N(NO).CO.C_6H_5$ (B. 30, 214; 32, 1718). En précipitant les solutions de diazobenzène potassé par les sels métalliques, on obtient les sels des métaux lourds de l'hydrate de diazobenzène (B. 23, 3035; 28, 226).

Ether oxyde méthylique du diazobenzène, *méthoxydiazobenzène* $C_6H_5N_2.OCH_3$, isomère de la méthylphénylnitrosamine (p. 135); il se forme par action de l'iodure de méthyle sur le sel d'argent du diazobenzène normal ou mieux de l'isodiazobenzène; on l'obtient également par action de l'alcool méthylique sur le diazobenzène potassé. C'est une huile jaune, brunissant rapidement, volatile, d'une odeur pénétrante et stupéfiante et qui se décompose très rapidement après sa formation. **Ether oxyde méthylique des o- et p-nitrodiazobenzènes** $NO_2.C_6H_4.N_2.OCH_3$ (B. 28, 227, 236). Par saponification sous l'influence des alcalis à froid, les diazoéthers-oxydes se transforment en sels alcalins des diazoïques normaux (B. 36, 4361).

Sulfure de di-p-nitrophényldiazonium $(NO_2)_2C_6H_4N_2S$: il se précipite d'une solution neutre de chlorure de diazonium par action de l'hydrogène sulfuré, sous forme d'une poudre jaune très explosive. Il se combine au benzène en fournissant le p-nitrodiphényle, par élimination d'azote et de soufre; il se forme simultanément dans cette réaction du disulfure de di-p-nitrodiphényle. La solution acide de chlorure de diazobenzène, traitée par un excès d'hydrogène sulfuré, fournit, à côté de sulfure de diazonium, le **sulfhydrate de p-nitrophényldiazomercaptan** $NO_2.C_6H_4.N_2SH.SH_2$ sous forme d'aiguilles rouges d'aspect métallique brillant qui se dissolvent dans les alcalis avec une coloration rouge foncé: elles se décomposent par fusion en donnant naissance à de la nitrophénylhydrazine, de la nitraniline, du soufre et du disulfure de dinitrophényle. On obtient finalement comme troisième produit d'action de l'hydrogène sulfuré, le **disulfure de di-p-nitrodiazobenzène** $[NO_2.C_6H_4.N_2]_2S_2$, petites aiguilles jaune soufre, solubles dans l'acétone (B. 29, 272). — Ethers oxydes thiophényles du diazobenzène, v. thiophénol.

3. **Hydrates isodiazoïques, iso-diazohydrates (anti- ou stables)**. — L'acide acétique les sépare de leurs sels de potassium sous forme de composés peu stables; les dérivés obtenus à partir du benzène et du toluène sont des huiles incolores. Ces substances ne sont cependant généralement pas des hydrates proprement dits, mais bien les pseudoforèmes neutres correspondants, c'est-à-dire des arylnitrosamines primaires $ArNH.NO$; dans certains cas, par exemple dans le cas de l'hydrate de dibromodiazobenzène, les deux formes hydroxylées peuvent être isolées sous forme de précipités instables, se transformant facilement en nitrosamines; ces hydrates réagissent énergiquement, lorsqu'ils se trouvent en solution dans les dissolvants non dissociants, avec NH_3 , CH_2COCl , PCl_5 tandis que, dans les mêmes conditions, les nitrosamines restent sans action (B. 35, 2964).

Hydrate d'isodiazobenzène potassé $C_6H_5N_2OK$; on l'obtient en chauffant pendant quelques instants le sel de potassium du diazobenzène normal en solution potassique concentré à 130-135° (B. 27, 514); il se forme aussi par action de la potasse fondue sur la phénylméthylnitrosamine (p. 135), qu'il régénère d'ailleurs, inversement, par action de l'iodure de méthyle (B. 27, 514, 672, 680); l'amalgame de sodium le réduit intégralement en phénylhydrazine (B. 29,

473; 30, 339) ; il donne lieu par action du chlorure de benzoyle et de la soude caustique, et aussi sous l'influence des agents d'oxydation, aux mêmes réactions que le diazotate normal (v. cependant p. 146) ; on le distingue qualitativement de ce dernier par ce fait qu'il n'est plus susceptible de donner de matière colorante, par exemple, lorsqu'on essaie de le combiner en milieu alcalin, avec le β -naphтол (B. 27, 517). Le sel de potassium de l'iso-diazobenzène se forme également à partir de l'aniline et de la phénylhydrazine, par action directe des nitrites alcooliques et des alcoolates alcalins ; dans ce dernier cas, il s'élimine du protoxyde d'azote (B. 33, 3511 ; 41, 2808) ; on l'obtient par oxydation et dédoublement simultanés de l'oxyazoxybenzène $C_6H_2(N_2O)C_6H_4OH$ sous l'influence de $KMnO_4$ (B. 33, 1957). **Sel de potassium de l'iso-p-diazotoluène**, se forme à partir de son isomère dès qu'on l'abandonne à l'air (B. 29, 1385). **Sel de sodium de l'iso-p-nitrodiazobenzène** $C_6H_4(NO_2)N_2ONa + 2H_2O$, fournit, par action de CH_3I , la nitrophénylméthylnitrosamine, tandis que le sel d'argent (B. 29, 1384) conduit à l'éther diazoïque isomère. Le chlorure de chaux l'oxyde en p-nitrophénylnitramine (A. 330, 36).

4. **Acide diazobenzènesulfonique**, *acide benzène-azosulfonique* $C_6H_4N_2SO_3H$, très peu stable (B. 30, 75). Son sel de potassium prend naissance lorsqu'on fait agir à froid le nitrate de diazobenzène sur une solution neutre ou faiblement alcaline de sulfite neutre de potassium : le liquide se prend rapidement en une masse cristalline jaune. Dans d'autres conditions, il se forme un sel orangé peu stable (B. 27, 1715, 2930). Sensibilité des sels des acides diazobenzènesulfoniques à la lumière et emploi en photographie, v. B. 23, 3131. Le nitrate de diazobenzène se réduit sous l'influence du bisulfite de potassium en phénylhydrazine-sulfonate de potassium (p. 168) qui, inversement, sous l'influence de HgO , s'oxyde en diazobenzène-sulfonate de potassium (B. 27, 1245).

En faisant agir une molécule de SO_3K_2 sur le nitrate de p-nitrodiazobenzène, on obtient le p-nitrodiazobenzènesulfonate de potassium qui semble exister sous deux formes ; l'acide correspondant cristallise avec $4H_2O$ en prismes rouge rubis (B. 30, 90) ; par action de 2 molécules de SO_3K_2 , on obtient, par contre, le p-nitrophénylhydrazine-disulfonate de potassium $C_6H_4(NO_2)N(SO_3K)NH.SO_3K$ (p. 169) (B. 29, 1829). **Acides p-chloro et p-bromobenzènesulfoniques** (B. 30, 75).

Les sels de *diazonium* se combinent à l'acide benzènesulfonique (v. ce nom) en fournissant des benzènesulfonates $C_6H_4N_2SO_2C_6H_5$, qui se dédoublent sous l'influence de l'acide chlorhydrique en régénérant les chlorures de diazobenzène et les acides sulfoniques (B. 30, 312 ; 32, 638). Par contre, l'acide benzènesulfonique se combine aux substances qui renferment le groupe $C_6H_4N:NX$, par exemple les cyanures de diazobenzène (v. plus loin), les dérivés azoïques (p. 160), etc., en donnant des produits d'addition incolores, généralement stables vis-à-vis de l'eau et des acides : $C_6H_4N(SO_2C_6H_5)NHX$; ces derniers doivent être envisagés comme des dérivés de l'hydrazobenzène (p. 166) et sont de nouveau dédoublés en leurs composants sous l'influence des alcalis (B. 30, 2548). Par action de SO_2 sur l'hydrate de p-nitrodiazobenzène, on obtient la p-nitrophényldiazo-p-nitrophénylsulfone $NO_2C_6H_4N:NSO_2C_6H_4NO_2$ (B. 35, 661).

5. **Cyanure de diazobenzène** $C_6H_4N:NCN$; on l'obtient, sous forme d'huile instable, lorsqu'on fait couler une solution de cyanure de potassium dans une solution d'un sel de diazobenzène ; si, inversement, l'on introduit la solution du sel de diazoïque dans la solution de cyanure de potassium, on obtient un produit d'addition de l'acide cyanhydrique $C_6H_4N_2CN.HCN$ sous forme de précipité jaune fondant à 70° (v. p. 185). **Phénylazocarbamide**, *diazobenzencarbon-*

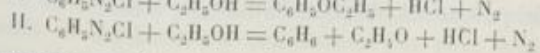
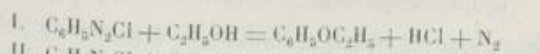
amide $C_6H_5N:NCONH_2$, aiguilles jaune rouge, F. 114°; elle se forme par oxydation de la phénylsemicarbazide (p. 181) (*J. ch. Soc.* 1895 I, 1067; *B.* 28, 1923, 2599); **anilide** $C_6H_5N_2CONHC_6H_5$, F. 122°, à partir de la 1,4-diphénylsemicarbazide (p. 182; *B.* 29, 1691).

Un grand nombre de cyanures de diazonium sont connus sous deux formes, l'une labile et l'autre stable (formes *syn-* et *anti-*, p. 141). Les isomères labiles fondent plus bas que les isomères stables et ne se forment qu'à basse température; ils se dédoublent très facilement, en particulier en présence de poudre de cuivre, avec élimination d'azote et formation de nitriles aromatiques; ils se copulent (v. p. 140) et s'isomérisent en modifications stables avec la plus grande facilité, en particulier en solution alcoolique ou à la lumière solaire (*C.* 1906 II, 1054); d'ailleurs la nature et la position des groupements substituants influent sur cette isomérisation qui peut toujours être réalisée, même dans les cas défavorables, par l'intermédiaire des produits d'addition de l'acide benzène-sulfonique (v. plus haut) (*comp. B.* 30, 2553). **Cyanure de p-chloro- et de p-nitrodiazobenzène** labile, F. 25° et 29°, **cyanure de p-chloro- et de p-nitrodiazobenzène** stable, F. 106° et 86°. **Cyanure de [2,4,6]-tribromodiazobenzène** labile: F. 60°; stable, F. 147°. Les cyanures stables jouissent de propriétés analogues à celles des dérivés azoïques (p. 158); ils se combinent, en général, facilement à l'acide cyanhydrique en fournissant des iminoéthers qui conduisent par saponification, aux sels de potassium des acides diazobenzénecarboniques correspondants; les acides libres sont très instables (*B.* 28, 670, 2072; 30, 2529). **Acide tribromobenzène-azocarbonique** $C_6H_2Br_3N_2COOH$; on l'obtient à partir de l'amide correspondante, produit d'oxydation de la tribromophénylsemicarbazide (*B.* 28, 1929).

Dédouplements des sels de diazonium.

Les sels de diazoïques donnent lieu à un certain nombre de réactions de dédoublement très importantes dans lesquelles des atomes ou groupements atomiques métalloïdiques se fixent sur le noyau en se substituant à l'azote qui s'élimine à l'état gazeux; ces dédoublements présentent un intérêt capital en ce qui concerne les relations réciproques d'un très grand nombre de produits di- et polysubstitués du benzène et de ses homologues (v. p. 37).

1. Substitution du groupement diazoïque par l'hydrogène: *a)* Lorsqu'on chauffe les sels de diazonium avec les alcools, deux réactions peuvent se produire:

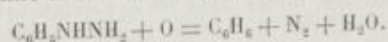


Dans le premier cas, il se forme des éthers oxydes phénoliques, dans le deuxième cas, on obtient des carbures benzéniques et l'aldéhyde correspondant à l'alcool comme produit accessoire (*A.* 137, 69; 217, 189; *B.* 9, 899; 17, 1917; 18, 65). Ces deux réactions se juxtaposent très fréquemment: le chlorure ou le sulfate de diazobenzène solides fournissent avec l'alcool méthylique absolu de l'anisol, avec l'alcool éthylique du phénétol, à côté d'une petite quantité de benzène; dans les carbures benzéniques substitués par des groupements négatifs, la substitution du groupement diazoïque par l'hydrogène devient prépondérante. Les alcools

polyvalents semblent, par contre, donner uniquement naissance à des éthers oxydes phénoliques (*B.* 34, 3337; 35, 998; 36, 2061). L'action de la lumière solaire favorise la réaction I (*C.* 1905 II, 129).

Les sels de diazonium chauffés avec les phénols se transforment partiellement, par élimination d'azote, en éthers-oxydes phénoliques; la formation d'oxydiphényles est toutefois prépondérante (*C.* 1903 I, 705).

b) Les arylhydrazines qui prennent naissance par réduction des diazoïques (comp. phénylhydrazine) peuvent s'oxyder par ébullition avec le sulfate de cuivre, le perchlorure de fer, le chromate de potassium ou l'hypochlorite de sodium: un atome d'hydrogène vient prendre la place du groupement hydrazine avec élimination d'azote:



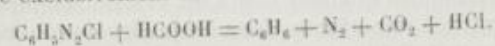
Les réactions suivantes qui entraînent la substitution du groupement diazoïque par l'hydrogène, reposent vraisemblablement aussi sur la formation intermédiaire d'hydrazines ultérieurement oxydées par le dérivé diazoïque inaltéré (*v.* *B.* 36, 813):

c) Ébullition des chlorures de diazonium avec une solution de chlorure stanneux (*B.* 22, *R.* 741).

d) Action de l'acide hypophosphoreux sur les sels de diazonium (*B.* 35, 162; *A.* 320, 143).

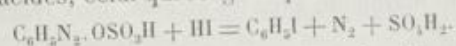
e) Dissolution des dérivés diazoïques dans la soude caustique et décomposition par action de SnO_2K_2 (*B.* 36, 813). On obtient fréquemment comme produits accessoires de cette réaction des dérivés du diphenyle (*p.* 149). Les isodiazoates (*p.* 143) ne sont pas réduits dans ces conditions (*B.* 36, 2065).

f) Les sels de diazonium traités par l'acide formique à l'ébullition conduisent presque exclusivement aux carbures correspondants:



L'acide acétique fournit comme produit unique les acétylphénols (*B.* 23, 1632; *C.* 1907 I, 1031).

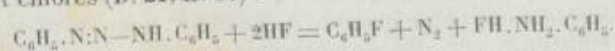
2. Substitution du groupement diazoïque par les halogènes: a) On fait agir les hydracides sur les sels de diazobenzène. L'acide iodhydrique est, des quatre acides, celui qui réagit le plus facilement:



On utilise fréquemment dans ce but les hydracides en solution acétique.

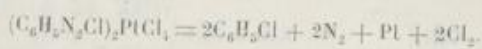
On peut également effectuer cette réaction en traitant par l'acide nitrique les bromhydrates et les iodhydrates des bases.

b) On fait agir les hydracides concentrés sur les dérivés diazoaminés (*p.* 150) réaction qui est surtout recommandable pour préparer les dérivés fluorés et chlorés (*B.* 24, *R.* 97):

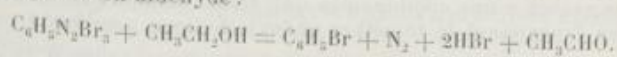


c) Les dérivés chlorés et bromés se forment également par action de la

chaleur sur les chloroplatinates et les bromoplatinates des chlorures et des bromures de diazonium, soit seuls, soit mélangés de préférence avec du carbonate ou du chlorure de sodium :

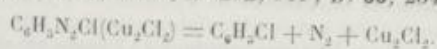


d) Les dérivés bromés peuvent se préparer à partir des perbromures de diazobenzène qui, par ébullition avec l'alcool, se transforment en bromures, l'alcool s'oxydant en aldéhyde :



Toutes les réactions précédentes ont été indiquées par Griess ; on peut y rattacher une réaction due à Sandmeyer (*B.* 17, 2650 ; 23, 1880) et qui a pu être d'ailleurs considérablement généralisée. Elle repose sur la décomposition des sels des diazoïques en présence des sels cuivreux :

e) Lorsqu'on fait agir une solution de chlorure cuivreux sur une solution aqueuse de chlorure de diazobenzène, il se forme d'abord un produit d'addition $C_6H_5N_2Cl \cdot Cu_2Cl_2$, qui se dédouble en C_6H_5Cl sous l'action de la chaleur (*B.* 19, 810 ; 23, 1628 ; *A.* 272, 141 ; *B.* 33, 2544).

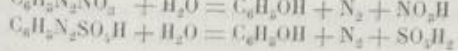
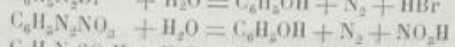
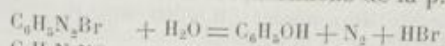


Le bromure et l'iodure cuivreux réagissent de la même façon sur les sels de diazobenzène correspondants. Lorsqu'on fait réagir le bromure cuivreux sur un chlorure de diazonium dans des conditions convenables, on obtient principalement, le bromobenzène correspondant, ce qui démontre bien que le sel de cuivre participe effectivement à la réaction.

Une modification de ce procédé, susceptible de généralisation, consiste à traiter le diazoïque par la poudre de cuivre en présence d'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique ; la poudre de cuivre semble agir comme catalyseur (*B.* 23, 1218 ; 25, 1901 *Ann.*).

3. Substitution du groupement diazoïque par un groupement oxhydryle.

a) On fait agir sur les sels de diazonium, de préférence sur les sulfates, soit l'eau, soit une solution aqueuse de sulfate de cuivre, à l'ébullition ; la substitution s'effectue suivant les indications de la p. 137 :

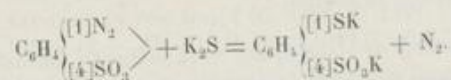


Dans le cas de certains sels de diazonium substitués par des groupements négatifs, la méthode est inutilisable. On peut toutefois y avoir recours en remplaçant l'eau par un mélange d'acide sulfurique étendu et de sulfate de soude (*C.* 1905 II, 617).

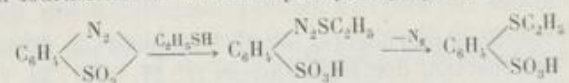
Le dédoublement des nitrates de diazonium fournit, comme produits accessoires, des nitrophénols. Vitesse de réactions dans le dédoublement phénolique, v. *A.* 325, 292 ; *B.* 31, 3349.

4. Substitution du groupement diazoïque par le groupement sulfhydryle. Lorsqu'on chauffe l'anhydride p-diazobenzènesulfonique (p. 200), sel de diazonium cyclique, avec une solution alcoolique de sulfure de potassium

(B. 20, 350), on obtient le sel de potassium de l'acide p-thiophénolsulfonique :



Le mercaptan éthylique se combine à l'anhydride diazobenzènesulfonique en donnant naissance à une combinaison qui, sous l'influence de la chaleur, se dédouble en fournissant le thioéther phényléthylique p-sulfoné :

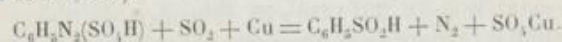


Les sels de diazonium se combinent aux sels des acides xanthogéniques (t. I) en donnant naissance à des éthers xanthogéniques aromatiques tels que $\text{C}_6\text{H}_4\text{S} \cdot \text{CSOC}_2\text{H}_5$, qui, par saponification, fournissent des thiophénols (*J. pr. Ch.* [2] 41, 184).

Les sels de diazonium se combinent également à l'acide thioglycolique (t. I) en donnant naissance à des glycolates solubles tels que $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$ qui, par action de la chaleur, perdent de l'azote en se transformant en *acides arylthioglycoliques*, p. ex., $\text{C}_6\text{H}_4\text{S} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$ (C. 1908 I, 1221).

La formation de disulfure de di-p-nitrophényle par dédoublement du diazosulfure et du diazomercaptan correspondant a été déjà mentionnée précédemment (p. 143).

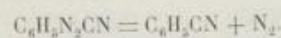
5. Substitution du groupement diazoïque par le reste sulfinique; on la réalise en dirigeant un courant d'acide sulfureux dans une solution de sulfate de diazonium ou en faisant agir une solution alcoolique d'anhydride sulfureux en présence de bisulfite et en traitant ensuite par la poudre de cuivre. (B. 32, 1136; C. 1902 I, 959).



6. Substitution du groupement diazoïque par le groupement nitré. On fait agir le sous-oxyde de cuivre fraîchement précipité sur une solution de nitrite de diazobenzène ou bien l'on décompose les solutions du sel double: nitrite de mercure-nitrate de diazonium $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{NO}_2 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_2)_2$, par la poudre de cuivre (B. 33, 2354).

7. Le groupement diazoïque se laisse parfois substituer par le groupement NH_2 sous l'influence du carbonate d'ammonium ou des amines (B. 35, 2593); c'est le cas p. ex., de l'anhydride diazoamino-anthraquinonesulfonique.

8. Substitution du groupement diazoïque par le groupement CN. — Cette réaction dont l'importance théorique a précédemment été mise en évidence (p. 43) relie les nitroaminobenzènes aux acides nitrobenzoïques et ces acides eux-mêmes aux acides phtaliques. On effectue cette substitution en traitant une solution de chlorure de diazobenzène par une solution de sulfate de cuivre additionnée de cyanure de potassium (B. 20, 1495; 23, 1630) (v. p. 144).

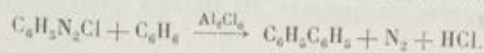


9. On réalise d'une manière analogue la substitution du groupement

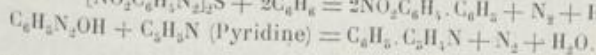
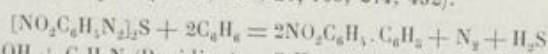
diazoïque par le groupement sulfocyanhydrique en faisant agir le sulfocyanure de potassium et le sulfocyanure cuivreux sur les sels de diazonium (v. p. 142) (B. 23, 770).

10. Lorsqu'on fait agir le cyanate de potassium sur une solution de sulfate de diazobenzène en traitant ensuite par la poudre de cuivre (B. 25, 1086), on obtient l'isocyanate de phényle ou *carbanile* (p. 420).

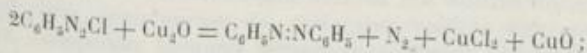
11. Formation de dérivés du diphenyle à partir des dérivés diazoïques. Les dérivés du diphenyle se forment fréquemment comme produits accessoires dans la réduction des diazoïques, p. ex. sous l'influence du chlorure stanneux (B. 18, 963), de l'alcool et de la poudre de cuivre, de l'alcool seul ou de l'éthylate de sodium (B. 28, B. 389), ainsi que, d'autre part, par action de l'eau, du phénol (v. plus haut, p. 146 et B. 23, 3705) ou enfin, du ferricyanure de potassium (B. 26, 471). Le groupement phényle peut être introduit dans les carbures cycliques ou dans les composés hétérocycliques tels que le thiophène, la pyridine, la quinoléine, par action du chlorure de diazobenzène, et avec une facilité toute particulière, en présence de chlorure d'aluminium (B. 26, 1994) :



Le groupement diazoïque des oxydes et sulfures de diazonium et des hydrates d'isodiazonium (p. 142, 143) peut également être substitué très facilement par des restes cycliques (B. 28, 404; 29, 165, 274, 432).



12. Les sels de diazonium, traités par une solution ammoniacale de sous-oxyde de cuivre, se transforment généralement, par élimination d'azote, en azobenzènes :



les sels de diazonium obtenus à partir de l'o- et de la p-nitraniline et de l'acide anthranilique fournissent par contre, les dérivés correspondants du diphenyle (A. 320, 122).

13. Le ferrocyanure de potassium en solution saturée réagit sur les sels de diazonium en donnant lieu aux réactions 11 et 12 et en fournissant simultanément les dérivés azoïques de la série du diphenyle. Le chlorure de diazobenzène, p. ex., donne naissance au benzène-azodiphenyle : $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5$, C_6H_5 (C. 1907 I, 1789).

Autres réactions des dérivés diazoïques ne donnant pas lieu à une élimination d'azote. — 1. Les agents de réduction transforment les sels de diazonium en phénylhydrazines (p. 168).

Par action du chlorure de diazobenzène sur le zinc-éthyle en solution étherée, on obtient des éthyl-phénylhydrazines et accessoirement de la diéthylbenzidine (B. 35, 4179; C. 1905 I, 79).

2. Par oxydation en solution alcaline, les dérivés diazoïques se transforment en nitrosobenzène (p. 87) et phénylnitramine ou acide diazobenzénique (p. 135).

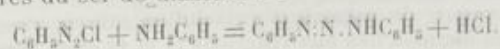
3. L'action de l'ammoniaque, de l'aniline, des alcoylanilines et des bases analogues ainsi que celle des phénols sur les dérivés diazoïques est particulièrement intéressante : il se forme respectivement dans ces conditions des dérivés diazoiminés (p. 156), diazoaminés (v. plus loin), aminoazoïques et oxyazoïques (p. 162). Ces réactions seront plus spécialement étudiées à propos de chaque classe de ces différents composés.

4. Les sels de diazobenzène réagissent sur les composés qui renferment le groupe CH_2CO - en donnant naissance à des hydrazones ou à des dérivés azoïques mixtes (p. 161). Les hydrazones tout d'abord formées se combinent ensuite fréquemment avec une nouvelle quantité de sel de diazobenzène en donnant naissance aux dérivés *formazylés* qui appartiennent à la classe des amidines (comp. p. 187 et t. 1) (B. 27, 147, 320, 1679; 29, 1386; 31, 3122; 32, 2880).

9. Dérivés diazoaminés. 10. Dérivés bisdiazaminés.

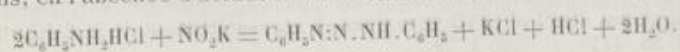
Les dérivés diazoaminés dérivent d'un hydrure d'azote encore inconnu $\text{NH}=\text{N}\cdot\text{NH}_2$, le *triazène* (A. 305, 63), *amidine de l'acide nitreux*, par substitution de l'hydrogène iminique par un radical aromatique tel que les radicaux phényle, tolyle, etc... et substitution de l'hydrogène aminique par des radicaux acycliques ou cycliques : il se forme ainsi des dérivés diazoaminés mixtes et aromatiques vrais. Les dérivés bisdiazaminés peuvent être considérés comme des dérivés de l'hydrure d'azote inconnu $\text{NH}=\text{N}-\text{NH}-\text{N}=\text{NH}$.

Modes de formation des dérivés diazoaminés. — Ils se forment par condensation des amines primaires et secondaires avec les sels de diazonium. 1a) Les amines primaires donnent naissance, suivant les conditions, à des dérivés diazoaminés ou bisdiazaminés. Les dérivés diazoaminés se forment par action des amines primaires sur les quantités équimoléculaires du sel de diazonium :

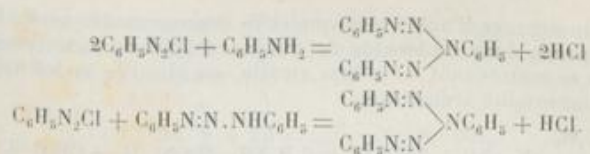


Les anilines substituées réagissent en général de la même façon que l'aniline elle-même ; lorsqu'elles renferment leur groupement substituant en position p- ou o- : lorsque la substitution porte sur le carbone méta, comme p. ex. dans la métatoluidine, il se forme avant tout des dérivés aminoazoïques (v. p. 162) (J. pr. Ch. [2] 65, 401).

Les dérivés diazoaminés se forment également par action des nitriles alcalins, en l'absence d'acides minéraux, sur les sels d'amines primaires :



1b) En faisant, par contre, réagir une molécule d'aniline sur deux molécules de diazobenzène en milieu alcoolique alcalin, on obtient un dérivé bisdiazoinique qui se forme également par action du chlorure de diazobenzène sur le diazoaminobenzène (B. 27, 703) :



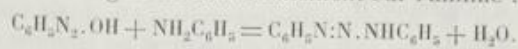
Les amines primaires acycliques réagissent avec une extrême facilité sur le chlorure de diazobenzène avec formation de dérivés bisdiazaminés, de sorte qu'on ne parvient à isoler les dérivés diazoaminés simples acycliques-cycliques qu'en se plaçant dans des conditions bien déterminées (B. 38, 2328).

Lorsqu'on laisse couler une solution de sel de diazobenzène dans l'ammoniaque concentrée à froid, on obtient exclusivement la bisdiazobenzène-amine $\text{C}_6\text{H}_5\text{N:N.NH.N:NC}_6\text{H}_5$ (B. 28, 171).

Les sels alcalins des diazoïques normaux (p. 144) fournissent de la même façon des dérivés diazoaminés : application de ces réactions, v. B. 29, 289. Les sels d'isodiazoïques qui prennent naissance par isomérisation des sels normaux sont en général peu actifs.

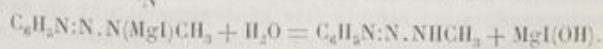
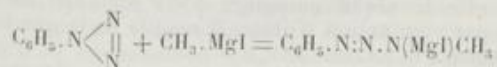
1^o) Les bases secondaires aromatiques et acycliques fournissent des dérivés diazoaminés secondaires aromatiques vrais ou mixtes (B. 8, 448, 843 ; C. 1905 I, 1539).

2. Les dérivés diazoaminés prennent également naissance par action de l'acide nitreux libre sur les solutions alcooliques des amines primaires libres : l'hydrate ou l'anhydride (v. p. 142) de diazobenzène qui se forme intermédiairement réagissent immédiatement sur l'aniline :



Lorsqu'on fait agir les nitrites tels que le nitrite d'argent sur l'aniline libre, on obtient les sels des dérivés diazoaminés $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2.\text{NAgC}_6\text{H}_5$ (B. 29, R. 1158).

3. Une autre méthode, particulièrement indiquée dans le cas des dérivés diazoaminés mixtes, repose sur l'action des dérivés organomagnésiens sur les éthers arylés de l'acide azohydrique (dérivés diazoaminés). Il se forme, tout d'abord, des produits d'addition magnésiens que l'eau dédouble avec mise en liberté de dérivés diazoaminés (B. 38, 683) :

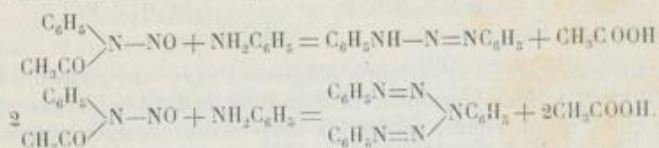


4. Les nitrosamines et les amines primaires conduisent également à des dérivés diazoaminés.

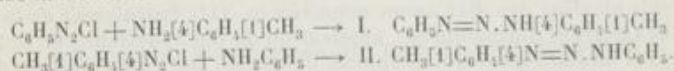
La p-toluidine, p. ex., se combine à la diphenylnitrosamine en donnant naissance au diazoaminotoluène : le groupement nitrosé de la nitrosamine réagit donc, dans ce cas, de la même manière que l'acide nitreux sur l'amine primaire (comp. B. 27, 655).

De la même façon, la nitrosoacétanilide (p. 136) se combine à l'aniline en con-

duisant à un mélange d'acide acétique et de diazoaminobenzène. Lorsqu'on met en présence deux molécules de nitrosoacétanilide pour une molécule d'aniline en se maintenant en milieu alcalin, on observe la formation d'un dérivé bisdiazoiné aromatique :

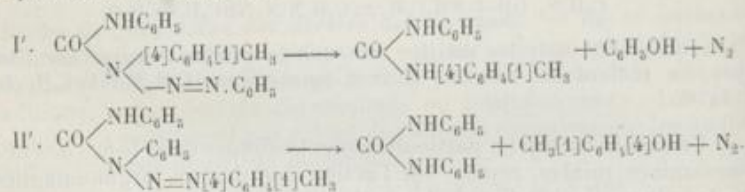


Mécanisme de la formation des dérivés diazoaminés. — Il importe de remarquer d'abord que l'on obtient la même benzènediazo-p-toluidine, soit par action de la p-toluidine sur le chlorure de diazobenzène, soit par action de l'aniline sur le chlorure de p-diazotoluène, alors que l'on pouvait prévoir au contraire la formation de deux combinaisons différentes :



De la même façon, le mode de formation 3 conduit à des produits identiques, que l'on fasse réagir le bromure de p-tolylmagnésium sur la diazobenzène-imide ou le bromure de phénylmagnésium sur la diazo-p-toluène-imide.

La constitution des dérivés diazoaminés qui prennent ainsi naissance se trouve établie par leur action sur l'isocyanate de phényle ; c'est ainsi, p. ex., que la benzènediazo-p-toluidine donne dans ces conditions naissance à une urée qui, suivant la constitution même des dérivés diazoaminés doit répondre à l'une des deux formules I', correspondant à la formule I, ou II' correspondant à la formule II :



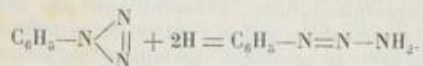
L'urée formée se dédouble par action de l'acide sulfurique étendu en phényl-p-tolylurée, phénol et azote, tandis qu'au contraire, si elle répondait à la formule II', elle donnerait naissance à un mélange de s-diphénylurée et de p-crésol par élimination d'azote. Il résulte de là que la benzènediazo-p-toluidine répond à la formule I.

Le groupement imine semble être généralement uni au radical le plus négatif (p. ex. substitué par NO_2 ou Br). Essai d'explication de cette particularité, v. B. 21, 2578; comp. également B. 40, 2395.

Dérivés diazoaminés obtenus à partir des bases primaires aromatiques.

Diazobenzèneamine, benzènediazoamine, phényltriazène $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N}:\text{NH}_2$, F. 50° (déc.). La benzènediazoamine est le dérivé diazoaminé cyclique le plus simple qu'il soit permis de prévoir. On ne peut l'obtenir par action de l'ammoniac sur le chlorure de diazobenzène, car il se forme, dans ce

cas, la bisdiazobenzène-amine. On la prépare par hydrogénation de la diazobenzène-imide (p. 157) à l'aide de chlorure stanneux et d'une solution étherée d'acide chlorhydrique à -18° :



Le sel cuprique de la benzènediazoamine se présente sous forme de cristaux prismatiques jaunes. La base elle-même est extrêmement instable : elle se décompose rapidement lorsqu'on l'abandonne à elle-même, instantanément en présence d'acides, en aniline et azote. Elle se combine à l'isocyanate de phényle en fournissant la benzènediazophénylurée $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N}.\text{NHCO}.\text{NHC}_6\text{H}_5$. Sous l'influence des agents d'oxydation, tels que l'hypobromite de potassium ou la solution ammoniacale d'argent, elle s'oxyde en diazobenzène-imide (B. 40, 2376).

Diazoaminobenzène, *benzènediazoaminobenzène*, *benzènediazoaniline*, *diazobenzène-aniline* (B. 14 2443 Anm.) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5$, F. 96° , détone lorsqu'on le chauffe à haute température. Il prend naissance lorsqu'on dirige un courant d'acide nitreux dans une solution alcoolique d'aniline refroidie à 0° (Griess, A. 421, 258), par action d'aniline sur le nitrate de diazobenzène (B. 7, 1619), ou de chlorhydrate d'aniline (B. 8, 1074) ou de sulfate d'aniline sur une solution refroidie de nitrite de sodium (B. 17, 644 ; 19, 1953 ; 20, 1581). La diazobenzène-imide (p. 157) se combine au bromure de phénylmagnésium (p. 193) en donnant un sel de diazoaminobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{N}(\text{MgBr})\text{C}_6\text{H}_5$ qui se dédouble, sous l'action de l'eau, en mettant en liberté le diazoaminobenzène (B. 36, 910). On l'obtient sous forme de feuillets ou de prismes jaune d'or brillants. Il est insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'eau chaude, l'alcool chaud, l'éther et le benzène. Les réactions auxquelles il donne lieu seront étudiées ultérieurement : la plus remarquable est sa transposition en *aminoazobenzène* isomère (v. p. 163).

Ses sels sont très instables, mais, par contre, il fournit avec l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine un **chloroplatinate** $(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3.\text{HCl})_2\text{PtCl}_2$, qui cristallise en aiguilles rouges. Lorsqu'on traite une solution alcoolique de diazoaminobenzène par une solution de nitrate d'argent, on observe la formation d'une combinaison $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{N}.\text{Ag}.\text{C}_6\text{H}_5$ qui se sépare sous forme d'aiguilles rougeâtres. Par action du sodium en milieu étheré, le diazoaminobenzène donne naissance à la combinaison $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}.\text{Na}.\text{N}=\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$ qui se dédouble au contact de l'eau (B. 27, 2315). Sel de cuivre : C. 19001, 659. **Benzènediazo-acétanilide** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N}.\text{N}(\text{COCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, fond à 130° en se décomposant ; on l'obtient en abandonnant le diazoaminobenzène au contact d'anhydride acétique en milieu toluénique (B. 24, 4156).

Des trois diazoaminotoluènes, seul, le **diazo-p-aminotoluène**, F. 91° , est stable. Les dérivés diazoaminés de l'o- et de la m-toluidine se transposent immédiatement en dérivés aminoazoïques.

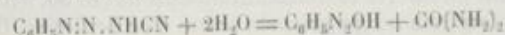
Dérivés diazoaminés renfermant deux restes aromatiques différents : les dérivés diazoaminés mixtes tels que le **diazobenzène-p-aminobromobenzène**, F. 91° (B. 20, 3012), les o-, m-, p-dinitro-diazoaminobenzène F. 196° , 194° , 228° .

(B. 27, 2201; 28, R. 303), le diazobenzène-p-aminotoluène, s'obtiennent respectivement à partir des dérivés diazoïques par action de l'une quelconque des bases libres sur le dérivé diazoïque correspondant à l'autre base; c'est ainsi p. ex., que le diazo-p-aminotoluène s'obtient soit par action de la p-toluidine sur un sel de diazobenzène, soit par action de l'aniline sur le même sel de formation 3. Voir les détails p. 151.

Bisdiazobenzène-amine $(C_6H_5N:N)_2NH$ (B. 27, 899), extraordinairement instable. **Bisdiazobenzène-aniline** $C_6H_5N=N-N(C_6H_5)-N=NC_6H_5$, feuilletts brillants jaunes, détonant à 80-81°; on l'obtient par la méthode 4. (B. 27, 703, 2597; C. 1905 I, 517).

Dérivés diazoaminés mixtes acycliques-cycliques. **Diazobenzène-méthylamine**, *méthylphényltriazeno* $C_6H_5N:N.NHCH_3$, tables incolores, F. 37°; elle se forme par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la diazobenzène-imide (p. 157). Les acides la dédoublent en aniline, azote et éthers de l'alcool méthylique: chlorure, acétate et benzoate de méthyle. Elle se combine à l'isocyanate de phényle en fournissant une urée, F. 104°, que l'acide chlorhydrique dédouble en chlorure de diazobenzène et méthylphénylurée. **Sel de cuivre** $C_6H_5N_3CuCH_3$, prismes jaune orangé fondant à 187° (décomp.). **Acétylméthylphényltriazeno** $C_6H_5N:N.N(COCH_3)CH_3$, F. 33° (B. 38, 678). **Diazobenzène-éthylamine**, cristaux incolores, F. 31°. **p-Tolylméthyltriazeno** $CH_3C_6H_4N:N.NHCH_3$, F. 81,5° (B. 40, 2397). **Diazobenzène-diméthylamine** $C_6H_5N=N.N(CH_3)_2$, huile jaune (B. 8, 148). **Diazobenzène-pipéridine** $C_6H_5N=N.NC_5H_{10}$, F. 43°. Les diazopipéridines peuvent être utilisées à la préparation des dérivés fluorés (p. 69).

Benzène-azocyanamide, *phénylcyanotriazeno* $C_6H_5N:N.NHCN$ ou $C_6H_5NH.N:N.CN$, feuilletts incolores, détonant à 72°. Le sel de potassium s'obtient en chauffant la diazobenzène-imide avec le cyanure de potassium en milieu alcoolique. Les acides le dédoublent en diazobenzène et urée:



Le sel de potassium donne par méthylation naissance au **méthylphénylcyanotriazeno** $C_6H_5(CH_3)N:N:NCN$, F. 69-70°, que les acides dédoublent en méthylaniline, azote et acide cyanique (B. 37, 2374).

Bisdiazobenzène-méthylamine $(C_6H_5N=N)_2NCH_3$, aiguilles jaune clair, fondant à 112°. **Bisdiazobenzène-éthylamine**, F. 70° (B. 22, 934).

Propriétés des dérivés diazoaminés. — 1. La propriété la plus remarquable des dérivés diazoaminés qui renferment un atome d'hydrogène substituable en position para par rapport à un groupement NH, est leur tendance à se transposer en dérivés p-aminoazoïques isomères. Le groupement NH_2 se trouve toujours fixé en position para dans le dérivé aminoazoïque qui prend naissance (v. p. 162):



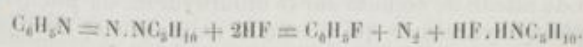
Cette isomérisation s'effectue en quelques jours en présence d'une petite quantité d'un sel d'aniline. On peut admettre qu'il se forme toujours dans cette réaction une quantité d'aniline équivalente à celle qui est nécessaire à la transposition, de sorte qu'une petite quantité de sel d'aniline suffit à transformer une grande quantité de diazoaminobenzène en

aminoazobenzène (Kékulé, *Z. f. Ch.* [1866] 689; *B.* 25, 1376). La vitesse de transformation est proportionnelle à la force de l'acide dont on utilise le sel d'aniline (*B.* 29, 1899). Cette réaction permet d'obtenir à partir d'un composé neutre vis-à-vis des acides, tel que le diazoaminobenzène, une base forte telle que l'aminoazobenzène. On connaît un certain nombre de transpositions atomiques intramoléculaires de ce genre dans lesquelles des composés indifférents donnent naissance à des bases ou à des acides forts; par exemple, la transposition de l'hydrazobenzène en benzidine, celle du benzile en acide benzilique, etc... (v. p. 166).

2. Sous l'action des anhydrides d'acides, l'atome d'hydrogène imidique des diazoaminobenzènes peut être substitué par des radicaux acides (v. o-benzène-diazoacétanilide).

3. Les dérivés diazoaminés se combinent à l'isocyanate de phényle pour donner des urées substituées. Application de cette réaction, v. p. 153.

4. Les réactions précédentes ne donnent lieu à aucun dédoublement des dérivés diazoaminés: l'action des acides minéraux, au contraire, détermine une décomposition des dérivés diazoaminés avec régénération de leurs constituants: sels de diazonium et produits de dédoublement correspondants et sels des bases unies au groupe diazoïque. L'acide nitreux en présence des acides minéraux décompose aussi intégralement les dérivés diazoaminés en sels de diazobenzène. Cette méthode de dédoublement ne peut être utilisée à la détermination de la constitution des dérivés diazoaminés dissymétriques, car la réaction n'est pas unilatérale. C'est ainsi que le benzènediazo-p aminotoluène donne naissance, par action de l'acide sulfurique étendu, à de l'aniline, de la p-toluidine, du phénol et du p-crésol. La propriété que possèdent les dérivés diazoaminés de se combiner à l'acide fluorhydrique concentré permet d'utiliser cette réaction à la préparation des fluorobenzènes en l'appliquant aux diazopipéridines (Wallach, *A.* 243, 220):



5. Les dérivés diazoaminés soumis à l'action de l'eau à l'ébullition fournissent un mélange de phénols et de bases.

6. L'hydrogénation des dérivés diazoaminés ne permet pas de passer aux dérivés hydrazoaminés correspondants, par exemple $C_6H_5NH-NH-NHC_6H_5$: il se produit toujours un dédoublement donnant naissance à une phénylhydrazine et à une aniline.

7. Par action d'une solution alcoolique d'acide sulfureux à l'ébullition, le groupement diazoïque est substitué par le groupement sulfoné:



11. Dérivés diazo-oxyaminés.

Ces combinaisons prennent naissance 1. par action des β -alcoyl- et aryl-hydroxylamines sur les dérivés diazoïques (les oximes réagissent d'ailleurs également sur les dérivés diazoïques en conduisant à des combinaisons analogues; v. *B.* 32, 1546; *A.* 353, 228); 2. par action des phénylhydrazines

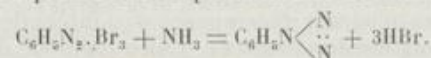
sur les nitrosobenzènes et, dans ce dernier cas, il se produit une élimination d'hydrogène. Lorsqu'on emploie dans cette réaction des α -alcoylphénylhydrazines, on obtient des substances telles que $C_6H_5N(CH_3)N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} NC_6H_5$ ou

$C_6H_5N(CH_3)N:N(O)C_6H_5$ analogues aux dérivés azoxyques (p. 158).

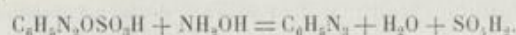
Diazo-oxyaminobenzène. $C_6H_5N_2.N(OH)C_6H_5$, F. 127°, aiguilles soyeuses jaunâtres, que l'on obtient par action de la phénylhydrazine sur le nitrosobenzène ou de la phénylhydroxylamine sur le diazobenzène. **Benzènediazo-oxyaminométhane** $C_6H_5N_2.N(OH)CH_3$, F. 70°, action du chlorure du diazobenzène sur la ζ -méthylhydroxylamine (B. 30, 2278). **Benzènediazo-oxyphénylméthylamine** $C_6H_5(N_2O).N(CH_3)C_6H_5$, F. 72°, action de l' α -méthylphénylhydrazine (p. 172) sur le nitrosobenzène; elle est entraînable par la vapeur d'eau et donne naissance par réduction à la benzène-diazophénylméthylamine, à côté d'autres produits (B. 32, 3554). Autres dérivés diazoxyaminés, v. C. 1909 II, 18.

12. Dérivés diazoiminés (diazoimidés), azides.

Les dérivés diazo-imidés ne sont autres que les éthers de l'acide azothydrique; ils prennent naissance par les méthodes suivantes: 1. Action de l'ammoniaque aqueuse sur les perbromures de diazobenzène:

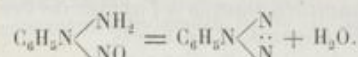


2. Action de l'hydroxylamine sur le sulfate de diazobenzène (B. 25, 372; 26, 1271):

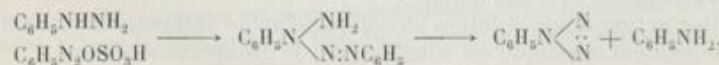


On peut, dans certains cas, employer au lieu d'hydroxylamine les sels de l'acide hydroxylamine-disulfonique (B. 33, 3408).

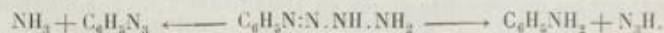
3. Action du nitrite de sodium sur le chlorhydrate de phénylhydrazine, les nitrosophénylhydrazines qui prennent naissance se déshydratent en phényldiazoimidés (B. 35, 1032):



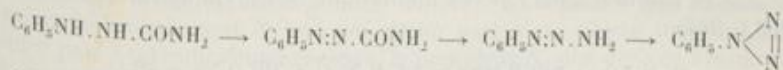
4. Action du sulfate de diazobenzène sur la phénylhydrazine (B. 20, 1528; 21, 3445; 33, 2741; J. pr. Ch. [2] 66, 336):



5. L'action du sulfate de diazobenzène sur l'hydrazine fournit, d'une part, la diazobenzène-imide et de l'ammoniaque et, d'autre part, comme produits accessoires, de l'aniline, de l'azoimide ou acide azothydrique, réactions qui doivent être attribuées au dédoublement du composé intermédiaire $C_6H_5N=N-NHNH_2$ que l'on n'a pu parvenir encore à isoler (B. 26, 88, 1271) (v. dérivés buzylniques, p. 189).



6. Action de l'hypochlorite de sodium sur la β -phénylsemicarbazide (p. 181); ce dernier composé est tout d'abord oxydé à l'état de phénylazocarbonamide qui, par une transposition analogue à celle d'Hofmann, conduit successivement à la diazobenzène-amine, puis à la diazobenzène-imide :



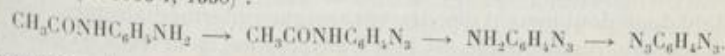
Un grand nombre de phénylsemicarbazides substituées se comportent d'une manière analogue (B. 40, 3035).

7. Oxydation de la diazobenzène-amine (p. 152) à l'aide d'hypobromite de potassium ou de la solution ammoniacale d'argent (B. 40, 2388).

Diazobenzène-imide, éther phénylique de l'acide azothydrique, phénylazide $C_6H_5N_3$, E₁₂ 59°, huile jaune à odeur stupéfiante, détonant dès qu'on essaie de la chauffer sous pression ordinaire.

o-, m-, et p-Nitrodiazobenzène-imide $NO_2C_6H_4N_3$, F. 52°, 53° et 74°. p-Bromodiazobenzène-imide, F. 20° (B. 33, 3409). p-Aminodiazobenzène-imide $NH_2C_6H_4N_3$, F. 62°.

p-Bistriazobenzène, p-phénylènebisdiazoimide $N_3C_6H_4N_3$, tables jaune clair, F. 83°, se forme à partir de l'acétyl-p-phénylènediamine par les réactions suivantes (C. 1906 I, 1338) :



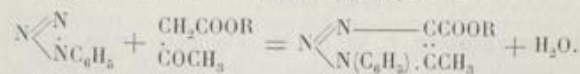
Propriétés des diazobenzène-imides. 1. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique à l'ébullition, elles se dédoublent en azote et chloraniline (B. 19, 313).

2. Par action de l'acide sulfurique à l'ébullition, elles se décomposent en azote et aminophénols (B. 27, 192). 3. Par ébullition avec la potasse alcoolique, les o- et p-nitrodiazobenzène-imides sont partiellement dédoublés en nitrophénols et acide azothydrique (B. 25, 3328). 4. Par action directe de la chaleur, les ortho-nitro-diazoimides se dédoublent en azote et o-dinitrosobenzènes (p. 88).

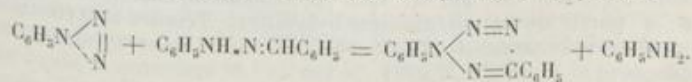
5. La diazobenzène-imide soumise à l'action de l'iodure de méthylmagnésium et du bromure de phénylmagnésium donne naissance, par ouverture du noyau azoté, aux sels des dérivés diazoaminés (comp. p. 151 et 153).

6. La diazobenzène-imide se combine au cyanure de potassium en donnant naissance au phénylcyanotriazène (p. 154).

7. La diazobenzène-imide se fixe sur les éthers acétylène-dicarboniques et se combine aux éthers β -cétoniques, ainsi qu'aux éthers maloniques, avec élimination d'eau ou d'alcool, et formation de systèmes pentatomiques hétérocycliques du groupe du triazol (B. 35, 4041), p. ex. :

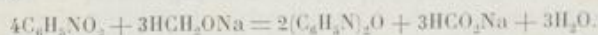


8. La diazobenzène-imide se condense avec les arylhydrazones de la benzaldéhyde en donnant naissance aux tétrazols (B. 40, 2402), p. ex. :



13. Dérivés azoxyques

Modes de formation. — 1. Réduction des dérivés nitrés et nitrosés par la potasse en solution dans l'alcool méthylique ou éthylique (*B.* 26, 269; *C.* 1903 I, 324) :



De même l'amalgame de sodium et l'alcool, la poudre de zinc et l'ammoniaque alcoolique, l'acide arsénieux en solution alcoolique (*B.* 28, *B.* 125), réduisent les dérivés nitrés en dérivés azoxyques. 2. Oxydation des dérivés aminés et azoïques (*Z. f. Ch.* [1886] 309; *B.* 6, 557; 48, 1420; 36, 3805) et oxydation spontanée à l'air de la β -phénylhydroxylamine (p. 89); il se forme intermédiairement dans cette dernière réaction du nitrosobenzène qui se combine à la β -phénylhydroxylamine inaltérée en fournissant l'azoxybenzène; sur un cas d'empêchement stérique de cette combinaison, v. p. 89.

Propriétés. — 1. Réduits par la limaille de fer à chaud, les dérivés azoxyques fournissent des dérivés azoïques; le sulfure d'ammonium conduit à des dérivés hydrazoïques, les agents de réduction acides à des amines résultant du dédoublement des dérivés azoïques intermédiairement formés. 2. Une réaction remarquable est leur transposition en dérivés oxyazoïques qui s'effectue lorsqu'on les chauffe modérément avec de l'acide sulfurique concentré (Wallach et Belli, *B.* 43, 525; comp. *B.* 33, 3192 et *C.* 1903 I, 324).

Azoxybenzène. *azoxybenzide* $C_6H_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}-\text{N}}}-C_6H_5$, F. 36°, aiguilles jaune clair (v. cependant *C.* 1903 I, 1083) insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther. Par distillation, il se dédouble partiellement en azobenzène et aniline; l'acide sulfurique concentré le transforme en un mélange de p-oxyazobenzène et d'autres composés (*C.* 1903 I, 324, 1082).

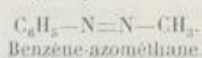
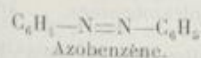
On connaît un azoxybenzène isomère, F. 84°, qui se forme comme produit accessoire dans la réduction du nitrosobenzène par la soude alcoolique; v. *B.* 42, 1364.

L'azoxybenzène se combine au benzène en présence de Al_2Cl_6 en donnant naissance au benzène-azodiphényle $C_6H_5N_2C_6H_5$, C_6H_5 et au diphenylazodiphényle $C_6H_5 \cdot C_6H_5N_2C_6H_5 \cdot C_6H_5$ (*C.* 1904 I, 1491).

o- et p-Nitroazoxybenzène, F. 49° et 149°; l'isomère ortho conduit par réduction au phénylazonitroso- et au phénylazimidobenzène (*B.* 32, 3262). s-o₂-Dinitroazoxybenzène, F. 175° (*B.* 36, 3813). s-p₂-Dinitroazoxybenzène, F. 192°, oxydation du p₂-dinitroazobenzène (*B.* 25, 608; 33, 4013). s-m-Diaminoazoxybenzène, *azoxyaniline*, F. 147° (*B.* 29, *R.* 137). p-Tétraméthyl-diaminoazoxybenzène, F. 243°, à partir de la nitrosodiméthylaniline. Trinitro-azoxybenzènes, à partir de l'azoxybenzène (*B.* 23, *R.* 104); o-, m-, et p-azoxytoluène, F. 59°, 38° et 70°.

14. Dérivés azoïques.

Les dérivés azoïques renferment, de même que les dérivés diazoïques, un complexe formé de deux atomes d'azote; mais tandis que dans ces derniers le groupement N_2 est uni d'une part à un noyau benzénique, d'autre part à un radical inorganique, le complexe N_2 des dérivés azoïques est, au contraire, soudé à deux restes carbonés: soit deux restes benzéniques, soit un reste benzénique et un reste acyclique:



Il résulte de là que les dérivés azoïques sont beaucoup plus stables que les dérivés diazoïques et ne donnent lieu à aucune réaction où l'azote soit éliminé.

Les cyanures de diazobenzène, les dérivés de l'acide benzène-azocarbo-
nique (p. 145) et un certain nombre d'autres composés analogues peuvent être considérés comme constituant des séries intermédiaires entre les azoïques et les diazoïques.

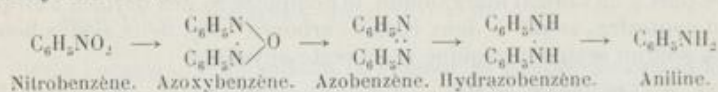
Classification et nomenclature. — On distingue généralement les dérivés azoïques aromatiques *symétriques* qui renferment deux radicaux organiques identiques et les dérivés azoïques aromatiques *dissymétriques* dans lesquels les deux radicaux sont, au contraire, différents. Les dérivés azoïques dans lesquels le groupement azoïque se trouve uni, d'une part, à un radical aromatique et, d'autre part, à un radical acyclique, sont désignés sous le nom de dérivés azoïques *mixtes*.

On forme les noms des dérivés azoïques dissymétriques à l'aide des deux noms des composés dont le groupement azoïque remplace un atome d'hydrogène, en les séparant par le mot « azo », par exemple: $C_6H_5-N=N-CH_3$, benzène-azo-méthane. Lorsque les radicaux benzéniques renferment des groupements substituants, on indique leur position dans ces radicaux en les numérotant respectivement de 1 à 6 et de 1' à 6' de telle sorte que le groupement azoïque occupe toujours la position 1,1'. On connaît également des combinaisons disazoïques et trisazoïques qui renferment deux et trois fois le groupement azoïque (B. 15, 2812).

Modes de formation. — 1. Réduction ménagée des dérivés nitrés en milieu alcalin, la réduction en milieu acide conduisant presque toujours aux dérivés de réduction ultimes des dérivés nitrés: les amines. Il se forme comme produits intermédiaires dans cette réaction des dérivés azoxyques qui se réduisent eux-mêmes ultérieurement en dérivés azoïques. Les agents de réduction utilisés sont a) la poudre de zinc et la potasse alcoolique ou la soude caustique (B. 21, 3139) ou l'ammoniaque, b) l'amalgame de sodium ou de magnésium et l'alcool (C. 4904 II, 1383), c) le protochlorure d'étain en solution dans la soude caustique (B. 48, 2912). En dehors de ces

méthodes, on peut encore recourir *d*) à la réduction électrolytique (*C.* 1898 II, 775; 1900 I, 1175; 1901 II, 153).

Par réduction plus profonde, on obtient, à côté des dérivés azoïques, des dérivés hydrazoïques que l'on peut finalement dédoubler en amines. L'azobenzène constitue le terme médian de la série des produits de réduction du nitrobenzène, si l'on fait toutefois abstraction de la β -phénylhydroxylamine C_6H_5NHOH :



2. Réduction des dérivés azoxyques par la limaille de fer à chaud.

3. Oxydation *a*) des dérivés hydrazoïques (p. 163) et *b*) des amines primaires en solution alcaline. Cette oxydation qui s'effectue déjà intégralement sous l'influence de l'oxygène atmosphérique (*B.* 42, 2938) est plus facile encore lorsqu'on a recours au permanganate de potassium (*A.* 142, 364), au ferricyanure de potassium ou à l'hypobromite de sodium (*B.* 39, 744).

4. Action des dérivés nitrosés (p. 87) sur les amines phénoliques.

5. Action de la solution ammoniacale de sous-oxyde de cuivre sur les sels de diazonium (v. p. 149).

6. Transposition d'un certain nombre de dérivés diazoaminés en dérivés aminoazoïques (p. 163).

7. Action des sels de diazonium *a*) sur les anilines tertiaires, *b*) sur les m-diamines (comp. également, p. 162), *c*) sur les phénols.

Les deux dernières méthodes conduisent respectivement aux dérivés aminés et oxygénés des azocarbures, dérivés dont un certain nombre présentent une importance considérable dans la fabrication industrielle des matières colorantes.

Les dérivés azoïques mixtes s'obtiennent généralement par combinaison des sels de diazonium avec certains composés acycliques qui renferment fixé au carbone un atome d'hydrogène facilement substituable, ou par combinaison avec des dérivés hétérocycliques, tels que les pyrrols, les pyrazols, etc.

Propriétés. — Les dérivés azoïques sont plus fortement colorés que les dérivés azoxyques de couleur jaune clair ou incolores. Ils ne se combinent qu'avec une extrême difficulté aux acides, sauf lorsqu'ils renferment dans leur molécule un groupement aminé basique (*B.* 42, 2130). Les dérivés azoïques peuvent être directement chlorés, nitrés et sulfurés. Les agents de réduction transforment les dérivés azoïques en dérivés hydrazoïques, ou, par rupture de la double liaison, en amines. Cette dernière réaction est utilisée à l'établissement de la constitution des dérivés aminoazoïques.

Dérivés azoïques symétriques neutres (indifférents).

Azobenzène, *azobenzide* $C_6H_5N=NC_6H_5$, F. 68°, E. 293°, obtenu pour la première fois, en 1834, par Mitscherlich. On l'obtient sous forme de cris-

taux rhombiques jaune orange, très solubles dans l'alcool et l'éther, mais très peu solubles dans l'eau. On l'obtient, par les méthodes précédemment indiquées, à partir du nitrosobenzène, de l'aniline et de l'hydrazobenzène. On le prépare par distillation de l'azoxybenzène en présence de limaille de fer (A. 207, 329). L'aniline potassée oxydée par l'oxygène atmosphérique, la N-bromaniline traitée par le sodium donnent également naissance à l'azobenzène (B. 10, 1892). Il se réduit en benzidine sous l'influence de l'étain et de l'acide chlorhydrique par transposition de l'hydrazobenzène intermédiairement formé.

L'acide chlorhydrique en solution dans l'alcool méthylique agit à la fois sur l'azobenzène comme réducteur et comme chlorurant et l'attaque énergiquement (A. 367, 304); l'azobenzène se combine à l'acide benzène-sulfonique en fournissant le N-phénylsulfone-hydrazobenzène (p. 144); chauffé avec le sulfure de carbone, il donne naissance au *mercaptothiazol* (v. thiazols) (B. 24, 1403).

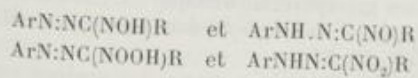
Les agents de nitration agissent sur l'azobenzène en le transformant, par oxydation simultanée, en nitroazoxybenzènes. *o*-, *m*-, *p*-Nitroazoxybenzène, F. 71°, 96° et 135°; action de l'aniline sur les trois nitro-nitrosobenzènes ou du nitrosobenzène sur les trois nitranilines (B. 36, 3811, 3818).

2,4-Dinitrobenzène-azobenzène, F. 117°; on l'obtient par oxydation de l'hydrazobenzène correspondant (p. 166). *m*- et *p*-Dinitroazobenzène, F. 153° et 221°; v. B. 32, 3256; Trinitroazobenzènes, B. 32, 3256. Hexanitroazobenzène sym., F. 215° (B. 41, 1297).

Les dérivés *o*-nitroazoïques se transforment par réduction en oxydes de phénylazimide (v. ce nom) et phénylpseudoazimides (v. ce nom) (B. 36, 3822).

Azotoluènes. — *o*-, *m*-, et *p*-Azotoluène, F. 157°, 55° et 143° (B. 17, 463; 18, 2531). On connaît également des azoxylènes et des azotriméthylbenzènes.

Dérivés azoïques mixtes. — Benzène-azo-méthane, *azophénylméthyle* $C_6H_5N=CH_2$, E. vers 150°; benzène-azo-éthane $C_6H_5N:CH_2CH_3$, E. vers 180°, liquides à odeur caractéristique que l'on obtient par oxydation des hydrazines correspondantes à l'aide d'oxyde de mercure; l'acide sulfurique et l'alcoolate de sodium transforment le benzène-azo-éthane en acétaldéhyde-phénylhydrazone isomère $C_6H_5NH.N:CHCH_3$ (B. 29, 794; 36, 56). Par action du nitrite d'amyle et de l'alcoolate de sodium, le benzène-azo-éthane, comme son isomère l'acétaldéhyde-phénylhydrazone, fournit la *benzène-azo-acétaldoxime* $C_6H_5N:NC(NOH)CH_3$. Les relations desmotropiques qui existent entre la forme azoïque et la forme hydrazone sont encore plus étroites dans le cas des combinaisons des types suivants :



que dans les cas de simples dérivés azoïques mixtes. Ces différents composés seront étudiés ultérieurement comme *benzène-azoaldoximes* ou *nitrosophénylhydrazones* et comme *acides benzène-azonitroniques* ou *nitrophénylhydrazones*, à la suite des dérivés phénylhydraziniques (p. 185) ainsi que les dérivés voisins, les *amidrazones* et les *dérivés formazylés*.

L'action des sels de diazonium sur les combinaisons renfermant le groupement CH_2 actif conduit à des dérivés azoïques mixtes tels que l'éther benzène-azoacétylacétique $C_6H_5.N:NCH(COCH_3)COOR$ et les formes hydrazones desmo-

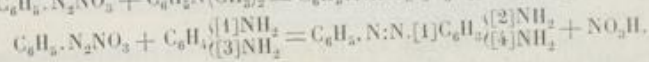
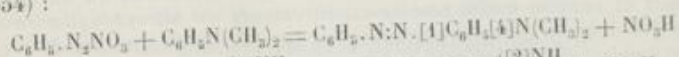
tropiques correspondantes, par exemple $C_6H_5.NHN:C(COCH_3)COOR$ (comp. p. 175). Constitution de l'éther benzène-azoaminocrotonique résultant de l'action de l'éther aminocrotonique sur une solution de diazobenzène, v. B. 35, 1862.

On peut également envisager comme des dérivés azoïques mixtes, d'une part les *acides benzène-diazocarboniques* et leurs dérivés, les *diazocyanures* (p. 144), les *diphénylsulfocarbazone* et *-carbodiazone* (p. 182), le *benzoyldiazobenzène* (v. ce nom) et, d'autre part, de nombreux dérivés azoïques obtenus par combinaison des sels de diazonium avec un certain nombre de combinaisons hétérocycliques, telles que le pyrrol, le pyrazol, etc...

Dérivés aminoazoïques. — Les dérivés azoïques indifférents sont en général colorés et leur couleur varie du jaune orangé au rouge orangé, mais ce ne sont pas des matières colorantes. Par contre, lorsqu'on introduit dans ces composés des groupements aminés ou oxyhydrilés en position ortho ou para par rapport au groupement azoïque, les combinaisons qui prennent naissance : dérivés o- et p-aminoazoïques, o- et p-oxyazoïques, teignent la laine et la soie (comp. B. 35, 4225). Le nombre des colorants azoïques est extrêmement considérable : nous ne citerons pour le moment que les plus simples d'entre eux ; dans d'autres chapitres de cet ouvrage, en particulier au groupe du naphthalène, nous rencontrerons les termes les plus intéressants au point de vue industriel. Les acides sulfoniques correspondant aux dérivés aminoazoïques sont plus importants que ces dérivés eux-mêmes.

Modes de formation. — 1. A partir des dérivés diazoaminés : le diazoaminobenzène, par exemple, conduit au p-aminoazobenzène. Cette transposition s'effectue dans le cas du diazoaminobenzène par simple contact prolongé avec l'alcool ; elle est facilitée par l'addition d'une petite quantité de chlorhydrate d'aniline. Cette réaction ne s'effectue facilement que si la position para par rapport au groupement aminé du dérivé diazoaminé se trouve libre. La transposition peut encore s'effectuer cependant dans les combinaisons dont la position para par rapport au groupement imine est occupée par un groupe méthyle : c'est ainsi qu'en chauffant à 65° avec du chlorhydrate de p-toluidine le diazoamino-p-toluène $CH_3[4]C_6H_4[1]N:N[1]NHC_6H_4[4]CH_3$ dissous dans la p-toluidine fondue, on le transforme en aminoazoïque correspondant. Le groupement aminé de l'aminoazotoluène qui prend naissance dans cette réaction se trouve en position ortho par rapport au groupement azoïque : c'est l'o-aminoazotoluène ou [4]-méthylbenzène-azo-[4]-méthyl-[2]-aminobenzène $CH_3[4]C_6H_4[1]N:N[1]C_6H_4[4]CH_3[2]NH_2$ (B. 17, 77).

2. Action des sels de diazonium a) sur les amines cycliques tertiaires ou b) sur les m-diamines en solution neutre ou faiblement acide (B. 10, 389, 654) :



Les monoamines primaires et secondaires conduisent d'abord géné-

ralement, surtout en solution neutre ou acétique (B. 24, 2077), à des dérivés diazoaminés susceptibles de se transposer ultérieurement, dans les conditions déjà indiquées précédemment, en dérivés aminoazoïques.

Toutefois, dans la réaction qui donne naissance aux dérivés diazoaminés par action des sels de diazobenzène sur les anilines substituées dans le noyau, il se forme des dérivés aminoazoïques isomères comme produits secondaires. Dans le cas des amines substituées en méta, par exemple dans le cas de la m-toluidine, ces dérivés constituent les produits principaux de la réaction (J. pr. Ch. [2] 65, 401).

Les phénols réagissent sur les sels de diazonium de la même façon que les amines tertiaires en donnant naissance à des dérivés oxyazoïques qui seront étudiés ultérieurement en même temps que les aminophénols.

Propriétés physiques et chimiques. — Les dérivés aminoazoïques que l'on obtient dans ces conditions sont des composés cristallisés, généralement très solubles dans l'alcool, et colorés en jaune rouge ou brun. Ils fournissent avec les acides deux séries de sels isomères : sels jaunes labiles et sels violets stables. Les premiers prennent naissance par action d'une quantité insuffisante d'acide sur les dérivés aminoazoïques et se transforment facilement, par action d'un excès d'acide ou sous l'influence de la pression, de la chaleur, etc. en sels isomères, très colorés. On peut considérer ces derniers qui constituent les colorants aminoazoïques industriels (B. 41, 1171), comme des sels de la quinone-imine-hydrazone $C_6H_5NHN:C_6H_5$; $NH_2.HCl$. 1. Le dédoublement des dérivés aminoazoïques sous l'influence des réducteurs et la signification de cette réaction ont déjà été indiqués (p. 160) (B. 21, 3471; C. 1908 I, 721). Ce même dédoublement s'effectue parfois sous l'action de l'acide chlorhydrique à chaud (B. 47, 395.). En employant le trichlorure de titane comme agent de réduction et de dédoublement, on réalise une véritable méthode de titration de la matière colorante (B. 36, 1552). 2. Les dérivés aminoazoïques se transforment par action de l'acide nitreux en dérivés diazoazoïques. Les sels de diazonium des dérivés o-aminoazoïques fournissent par réduction les *phénodihydroisotétrazines* (v. ce nom). 3. Les dérivés p-aminoazoïques, chauffés avec le chlorhydrate d'aniline, donnent naissance à des *indulines* (v. ce nom); dans les mêmes conditions, les dérivés o-aminoazoïques conduisent aux *eurhodines* (v. ce nom). 4. Les agents d'oxydation transforment les dérivés o-aminoazoïques en dérivés *pseudoazimides* (v. ce nom). 5. Enfin, les aldéhydes fournissent avec les dérivés o-aminoazoïques des produits de condensation dérivant de la *dihydrophénotriazine* (v. ce nom).

p-Aminoazobenzène $C_6H_5.N:N[C_6H_4(4)NH_2$, feuillets ou aiguilles jaunes F. 127°, E. 225°, bout sans décomposition à pression ordinaire. On peut l'obtenir à partir du p-nitroazobenzène (p. 161) et on le prépare industriellement par transposition du diazoaminobenzène (p. 153) (B. 49, 1953; 21, 1663) qu'il est d'ailleurs inutile d'isoler. Il s'oxyde en quinone par action de MnO_2 et SO_2H_2 et les agents de réduction le dédoublent en aniline et p-phénylènediamine (p. 130). Il fournit avec l'acide chlorhydrique

un chlorhydrate jaune clair et un chlorhydrate violet foncé. Ce dernier a été, ainsi que l'oxalate, employé autrefois comme matière colorante jaune. On le fabrique industriellement en quantités considérables et il est utilisé à la fabrication des matières colorantes disazoïques et des indulines. Tandis que les sels de l'aminobenzène n'ont aucune utilisation comme matières colorantes, les acides sulfoniques correspondants, le jaune acide ou le jaune nouveau, par exemple jouissent au contraire, à ce point de vue, d'une importance considérable.

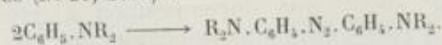
p-Acétamino-azobenzène, F. 143°. **Benzène-azophénylcyanamide** $C_6H_5N:NC_6H_5NHCN$, F. 163°, action du chlorure de diazobenzène sur la cyananiline sodée (C. 1906 II, 1054). **Benzène-azophénylglycine** $C_6H_5N:NC_6H_5NHCH_2COOH$, F. 140°, action de l'acide anilino-acétique sur le chlorure de diazobenzène (B. 35, 580). Autres dérivés acylés du p-aminobenzène, v. B. 35, 1431; C. 1902 II, 360).
m-Aminobenzène $C_6H_5N_2[1]C_6H_4[3]NH_2$, F. 57°; son dérivé acétylé, F. 131° s'obtient par action du nitrosobenzène sur l'acétyl-m-phénylènediamine (B. 28, R. 982). **Benzène-azo-p-diméthylaniline** $C_6H_5N:N[1]C_6H_4[4](CH_3)_2$, F. 116°. **Iodure de p-azobenzènetriméthylammonium** $C_6H_5N:NC_6H_5N(CH_3)_3I$, F. 185°, action de l'iode de méthyle sur la benzène-azodiméthylaniline; il ne teint ni la laine ni la soie, au contraire des sels d'amines primaires et tertiaires correspondants (A. 345, 303). **Benzène-azodiphénylamine**, *p-anilino-azobenzène*, F. 82°; **o-amino-azotoluène** $CH_3[2]C_6H_4[1]N:N[1']C_6H_3[3',4'](CH_3)NH_2$, F. 100°, à partir de l'o-toluidine. **m-Aminoazotoluène** $CH_3[3]C_6H_4[1]N:N[1']C_6H_3[2',4'](CH_3)NH_2$, F. 80°. **m-Nitrobenzène-azo-p-aminobenzène**, F. 213° (B. 29, R. 664).

2,4-Diamino-azobenzène $C_6H_5N_3C_6H_3(NH_2)_2$, F. 117°, petites aiguilles jaunes; on l'obtient par action du nitrate de diazobenzène sur la m-phénylènediamine. Son chlorhydrate se trouve dans le commerce sous le nom de *chrysoïdine* et est employé comme colorant rouge orangé. Les agents de réduction le dédoublent en aniline et triaminobenzène asymétrique $C_6H_3(NH_2)_3$ (p. 134).

o₂-Diaminoazobenzène sym. $H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH_2$, feuillet rouge cuivre, F. 134°; on l'obtient par oxydation ménagée de l'o-phénylènediamine (p. 130) et polymérisation de l'o-quinonediimine intermédiairement formée (B. 38, 2348). Le dérivé diacétylé, F. 271°, se forme également par réduction de l'o-nitroacétanilide (B. 39, 4062).

Le **p₂-diaminoazobenzène** sym. $H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH_2$ s'obtient par réduction de la nitroacétanilide $NO_2.C_6H_4.NH.C_2H_5O$ à l'aide de poudre de zinc en milieu alcalin et par action de l'aniline sur le dérivé diazoïque de la monoacétylphénylènediamine (B. 18, 1145); on l'obtient aussi par réduction du p₂-dinitroazobenzène (p. 161) (B. 18, R. 628). Il recristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes et fond à 241°.

Les dérivés tétraalcoylés du p₂-diaminoazobenzène sont connus sous le nom d'*azulines*; on les a préparés à l'origine par action du bioxyde d'azote sur les dialcoylanilines (B. 16, 2768):



Les azulines prennent également naissance par action du dérivé diazoïque de la diméthyl-p-phénylènediamine (p. 131) sur les anilines tertiaires (B. 18, 1143). Ce sont des matières colorantes rouges, basiques, qui se dissolvent dans l'acide chlorhydrique avec une coloration rouge pourpre, dans l'acide

acétique avec une coloration vert émeraude. Par réduction à l'aide de chlorure stanneux ou d'étain et d'acide chlorhydrique, ces composés se dédoublent en 2 molécules de dialcoyl-p-phénylènediamine. Chauffés avec les iodures alcooliques (4 mol.) à 100°, ils se dédoublent également avec formation de tétra-alcoyl-p-phénylènediamines.

m,m'-Diamino-azobenzène. F. 155° et tétraméthyl-*m,m'*-diamino-azobenzène. F. 118°; ils prennent respectivement naissance à partir de la *m*-nitraniline et de la *m*-nitrodiméthylaniline par réduction à l'aide de poudre de zinc en milieu alcalin. Ces combinaisons, au contraire des dérivés *o*- et *p*-amino-azoïques, n'ont qu'un très faible pouvoir colorant (v. théorie de la couleur : B. 35, 4225).

3,2',4'-Triamino-azobenzène $C_{12}H_{13}N_5 = H_2N.C_6H_4.N_2C_6H_3 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, F. 144°; on l'obtient de préférence à partir de l'acide *m*-aminophénylène-oxamique $NH_2[1]C_6H_4[3]NH.CO_2COOH$ par diazotation, copulation avec la *m*-phénylènediamine et saponification. Par action d'acide nitreux sur la *m*-phénylènediamine (p. 130) elle-même, on obtient un mélange de bases qui, à côté de triamino-azobenzène, renferme principalement la phénylènedisazo-*m*-phénylènediamine $C_6H_4[N_2C_6H_3(NH_2)_2]_2$, F. 116-118°. Les chlorhydrates de ce mélange de bases constituent le brun de phénylène ou brun de Bismarck, vésuvine, brun de Manchester qui est utilisé à la teinture du coton et du cuir (comp. B. 30, 2202; 31, 188).

15. Dérivés hydraziniques.

Les dérivés hydraziniques aromatiques les plus simples sont :

La phénylhydrazine $C_6H_5.NH.NH_2$;

La diphenylhydrazine asym. $(C_6H_5)_2N.NH_2$;

La diphenylhydrazine sym. $C_6H_5NH.NHC_6H_5$ ou hydrazobenzène.

La phénylhydrazine et la diphenylhydrazine dissym. qui renferment toutes deux un groupement NH_2 donnent lieu dans un grand nombre de cas à des réactions analogues tandis que la diphenylhydrazine sym. possède, au contraire, des propriétés qui lui sont particulières. La diphenylhydrazine sym. et ses homologues, les dérivés hydrazoïques seront d'abord étudiés avant les dérivés hydraziniques aromatiques. Ce sont les dérivés hydraziniques les plus anciennement connus et leur constitution les rattache étroitement aux dérivés azoïques.

Dérivés hydrazoïques. — La diphenylhydrazine sym. a été obtenue pour la première fois, en 1863, par A. W. Hofmann par hydrogénation ménagée de l'azobenzène dont elle dérive par fixation de deux atomes d'hydrogène; on lui a donné, pour cette raison, le nom d'hydrazobenzène qui lui a été conservé en même temps que celui de diphenylhydrazine symétrique.

Modes de formation. — L'azobenzène et ses dérivés, réduits à l'aide de sulfure d'ammonium alcoolique, de poudre de zinc et de potasse alcoolique ou d'amalgame de sodium, donnent naissance à des dérivés hydrazoïques. On peut traiter directement les dérivés nitrés et azoxyques par la poudre de zinc et la soude caustique sans chercher à isoler les dérivés azoïques qui se forment intermédiairement. Les dérivés nitrés fournissent égale-

ment par réduction électrolytique en milieu alcalin des dérivés hydrazoïques (*Ch. Ztg.* 47, 129, 209; *C.* 1898 II, 775).

Hydrazobenzène, diphenylhydrazine sym. $C_6H_5NH.NHC_6H_5$, F. 131°; il se décompose à température plus élevée ou lorsqu'on le chauffe avec de l'alcool à 120-130° (*B.* 36, 340) en azobenzène et aniline. On l'obtient sous forme de feuillets ou de tables incolores, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il possède une odeur camphrée caractéristique, s'oxyde spontanément à l'air humide ou en solution alcoolique et surtout en présence d'une petite quantité d'alcali avec formation de H_2O_2 (*B.* 33, 476; *A.* 316, 331) en azobenzène. L'hydrazobenzène est un composé indifférent qui ne fournit pas de sels avec les acides minéraux, mais, par contre, donne lieu sous l'influence de ces acides à des transpositions atomiques intramoléculaires remarquables: par exemple, transposition benzidinique et semidinique. Les agents de réduction énergiques dédoublent l'hydrazobenzène en deux molécules d'aniline. Il se combine au nitrobenzène en conduisant à l'azobenzène et à la β -phénylhydroxylamine (*B.* 33, 3508).

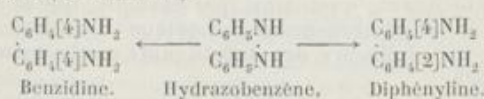
L'hydrazobenzène traité par l'isocyanate de phényle (*B.* 23, 490) et le phénylsénevol (*B.* 25, 3145) fournit des dérivés de l'urée; il réagit d'une façon variable sur les aldéhydes suivant leur nature: la formaldéhyde conduit aux composés $CH_2(C_6H_5)_2N.NHC_6H_5$ et $CH_2\left\langle \begin{array}{l} N(C_6H_5).N(C_6H_5) \\ N(C_6H_5).N(C_6H_5) \end{array} \right\rangle CH_2$, l'acétaldéhyde aux composés $CH_3CH\left\langle \begin{array}{l} NC_6H_5 \\ NC_6H_5 \end{array} \right\rangle$, la benzaldéhyde oxyde l'hydrazobenzène en azobenzène (*J. pr. Ch.* [2] 65, 97). Chauffé avec CS_2 , il fournit la *s*-diphénylthio-urée (p. 417) et du soufre (*B.* 36, 3844).

Monoacétylhydrazobenzène, F. 159°; il se décompose à haute température en azobenzène et acétanilide. **Diacétylhydrazobenzène**, E. 105° (*B.* 17, 379; *A.* 207, 327); autres dérivés acétylés, v. *B.* 31, 3244; 36, 137; *C.* 1903 II, 359.
o-, *m*-, *p*-Méthylhydrazobenzène ou *o*-, *m*-, *p*-tolylphénylhydrazine sym. F. 101°, 60° et 86°.

Hydrazotoluènes sym. $CH_3C_6H_4NH.NHC_6H_5$; dér. *o*-, F. 165°; dér. *m*-liquide (*A.* 207, 116); dér. *p*-, F. 128° (*B.* 9, 829). **Hydrazoxylènes** (*B.* 21, 3144). Hydrazobenzènes disubstitués symétriques; on les obtient à partir des dérivés azoïques correspondants. ***p*-Diaminohydrazobenzène, diphenine** $NH_2\left[\begin{array}{l} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{array} \right] NH_2$, F. 145°, action du sulfure d'ammonium sur le *p*-dinitroazobenzène (*B.* 18, 1136).
Nitrohydrazobenzènes dissym.; on les obtient, d'une part, par réduction des dérivés nitroazoïques et nitroazoxyques et, d'autre part, par action de la phénylhydrazine sur le chlorodinitro- et le chlorotrinitrobenzène (*A.* 190, 132; 253, 2; *J. pr. Ch.* [2] 37, 345; 44, 67; *B.* 32, 3280; *C.* 1902 II, 41). **Hexanitrohydrazobenzène sym.**, cristaux noirs à éclat métallique, F. 201°, action de l'hydrazine sur le chlorure de picryle (*B.* 41, 1295).

Transpositions benzidinique et semidinique des dérivés hydrazoïques. — L'hydrazobenzène donne lieu sous l'influence des acides à une transposition isomérique tout à fait remarquable. Lorsqu'on effectue la réduction

de l'azobenzène en milieu acide, l'hydrazobenzène ne fournit lui-même aucun sel, mais, déjà à froid, se transpose au contact des acides en une diamine : la *benzidine* (v. ce nom) ou *p-diaminodiphénylène*. La benzidine, matière première utilisée à la fabrication de colorants substantifs, est préparée industriellement par ce procédé. A côté de la benzidine, il se forme toujours de petites quantités de *diphénylène* (v. ce nom) ou *o, p-diaminodiphénylène* (B. 47, 1181) :

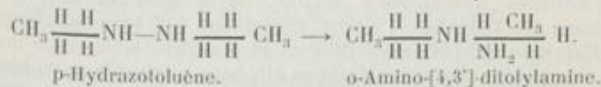


On donne à la transposition principale qui amène les deux groupements amine en position para par rapport à la liaison commune des deux noyaux benzéniques, le nom de *transposition benzidinique* des dérivés hydrazoïques.

La transposition s'effectue surtout facilement sous l'influence des acides minéraux ; on peut obtenir également la benzidine sous forme de ses dérivés acylés, par ébullition de l'hydrazobenzène avec les acides formique et acétique (B. 35, 1433).

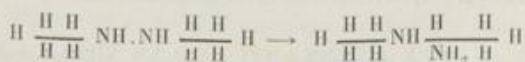
Les *o*- et *m*-ditolylhydrazines sym. ou *o*- et *m*-hydrazotoluènes et d'autres dérivés hydrazoïques dans lesquels les atomes d'hydrogène en para par rapport aux groupements imines des deux restes aromatiques sont libres, fournissent avec les acides minéraux les *p-diaminoditolyles* ou *toluidines* correspondants, etc...

Lorsqu'on traite par contre le *p*-hydrazotoluène par les acides minéraux en solution aqueuse, il se transforme d'une part en *p*-azotoluène et en *p*-toluidine, d'autre part en *o*-aminoditolyamine (B. 27, 2700). L'*o*-aminoditolyamine se forme principalement par action du protochlorure d'étain et de l'acide chlorhydrique sur l'hydrazotoluène :

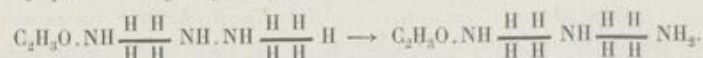


On donne à cette transposition le nom de *transposition semidinique* parce que dans cette réaction un seul des groupements NH est transformé en groupements NH₂, à l'inverse de ce qui a lieu dans la transposition benzidinique où les deux groupements NH participent à la réaction. Dans les hydrazobenzènes monosubstitués en position para, le groupement amine peut venir se placer en position *o*- et *p*- par rapport au groupement imine. On distingue, d'après la position occupée, entre transposition *o*- et transposition *p*-semidinique.

Dans un grand nombre de cas, ces différentes transpositions s'effectuent simultanément, de telle sorte que l'on obtient un mélange des bases diphénylique et semidinique. L'hydrazobenzène en solution benzénique traité par HCl gaz donne naissance à de petites quantités d'*o*-aminodiphénylamine (Ch. Ztg. 18, 1095) :

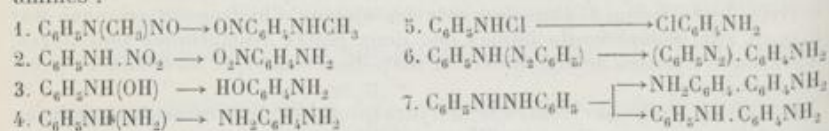


Le p-acétaminohydrazobenzène se réduit par SnCl_2 et l'acide chlorhydrique en acétyl-p-diaminodiphénylamine.



La transposition benzidinique se complète, dans certains cas où l'hydrazobenzène renferme un groupement substituant en position para, par l'élimination de ce substituant; c'est ainsi, par exemple, que le p-chlorhydrazobenzène et l'acide p-hydrazobenzène-carbonique (v. ce nom) conduisent tous deux à la benzidine. Influence des substituants sur la nature de la transposition, v. A. 369, 1.

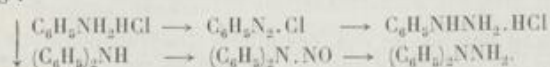
Rappelons que c'est sur de semblables transpositions que repose l'isomérisation des amines substituées à l'azote en amines substituées dans le noyau par migration intramoléculaire des groupements substituants; en général, les substances faiblement basiques ou neutres conduisent à des substances fortement basiques. C'est ce qui se produit dans les réactions suivantes: 1. Transformation des phénylnitrosamines en p-nitrosoanilines (p. 133); 2. des phénylnitramines (acides diazobenzéniques p. 136) en p-nitranilines; 3. des β -phénylhydroxylamines (p. 89) en p-aminophénols; 4. des phénylhydrazines en p-phénylènediamines (p. 131); 5. des N-chloranilines en anilines p-chlorées (p. 125); 6. des dérivés diazoaminés en dérivés p-aminoazoïques (p. 154); 7. des hydrazobenzènes en benzidines et aminodiphénylamines:



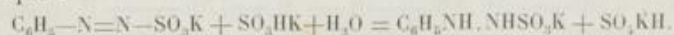
A ce groupe de réactions se rattachent une autre série de transpositions dans lesquelles les groupements carbonés fixés à l'azote émigrent sur le noyau: c'est le cas, par exemple, de la transposition des phénylalloylamines en anilines homologues (p. 103), de la diacétanilide en acétaminoacétophénone (p. 110) etc...; comp. également les transpositions de l'acide phénylsulfamique (p. 107) en acides o- et p-aniline-sulfonique (acides sulfaniliques), des acides phénylsulfurique et phénylcarbonique en acides phénolsulfonique et salicylique (p. 216), enfin des dérivés O-azoïques en dérivés oxyazoïques (v. ce nom).

Groupe de la phénylhydrazine.

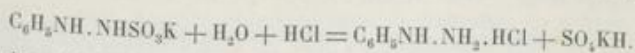
La phénylhydrazine et la diphenylhydrazine asym. se forment par réduction des sels de diazobenzène et de la diphenylnitrosamine, c'est-à-dire à partir des produits d'action de l'acide nitreux sur les anilines primaires et secondaires:



Modes de formation. — 1. Réduction des sels de diazobenzène: a) le diazobenzène-sulfonate de potassium jaune traité par les bisulfites alcalins (p. 144) se réduit en sel correspondant incolore de l'acide phénylhydrazine-sulfonique:



Chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, ce sel donne naissance au chlorhydrate de phénylhydrazine et au sulfate acide de potassium :



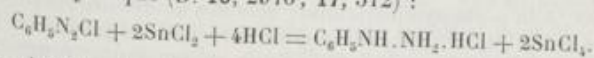
Lorsqu'on réduit une solution acide d'un sel de diazobenzène par l'acide sulfureux libre, il se forme, suivant la concentration de l'acide utilisé, soit la phénylbenzène-sulfazide (p. 178) $C_6H_5NHNHSO_2C_6H_5$, soit l'acide benzène-azo-p-hydrazine-sulfonique : (p. 178) $C_6H_5N:N.C_6H_5.NHNH.SO_3H$.

Le nitrate de p-nitrodiazobenzène traité par le sulfite de potassium (2 mol.) fournit le p-nitrophénylhydrazine-disulfonate de potassium $C_6H_4(NO_2)N(SO_3K)NH(SO_3K)$ qui, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, se dédouble quantitativement en fournissant la p-nitrophénylhydrazine.

De la même façon, l'action du sulfite neutre de potassium sur le benzène-diazosulfonate de potassium conduit au phénylhydrazine-disulfonate de potassium $C_6H_5N(SO_3K)NH(SO_3K)$ qui se forme plus facilement encore par action du sulfite neutre de potassium sur la nitrosoacétanilide (p. 136) et, d'autre part, se décompose par action d'HCl à chaud en phénylhydrazine et acide sulfurique, par action des alcalis, en benzène-diazosulfonate de potassium (B. 30, 374).

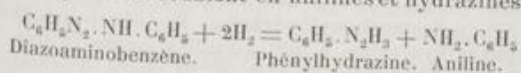
b) Réduction du diazobenzène-sulfonate de potassium par l'acide acétique et la poudre de zinc.

c) Réduction des chlorures de diazonium par le protochlorure d'étain et l'acide chlorhydrique (B. 16, 2976; 17, 572) :

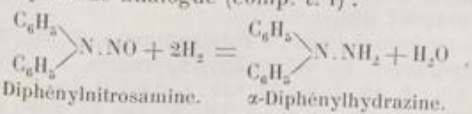


Les sels alcalins des diazo- et isodiazobenzènes (p. 443) conduisent par réduction à l'aide d'amalgame de sodium à la phénylhydrazine (B. 30, 339).

2. Les dérivés diazoaminés réduits par la poudre de zinc et l'acide acétique en solution alcoolique se dédoublent en anilines et hydrazines :



3. Les nitrosamines (p. 135) se réduisent également par la poudre de zinc et l'acide acétique en donnant naissance à des alcoylphénylhydrazines ou des diphénylhydrazines asym. (p. 170) ; les hydrazines acycliques se préparent par un procédé analogue (comp. I. 1) :



Historique. — A. Strecker et Römer obtinrent en 1871, par action du bisulfate de potassium sur le nitrate de diazobenzène, le phénylhydrazine-sulfonate de potassium $C_6H_5NH.NHSO_3K$; en traitant de la même manière la diazide de l'acide sulfanilique (p. 200), ils observèrent la formation d'un sel de potassium soluble qui, sous l'influence de l'acide chlorhydrique à l'ébullition, donna naissance à l'acide phénylhydrazine-p-sulfonique cristallisé $C_6H_5NH(NH_2)SO_3H$, le premier dérivé hydrazinique aromatique connu. En 1875, E. Fischer parvint à transformer, sous l'influence de l'acide chlorhydrique

à l'ébullition, le phénylhydrazine-sulfonate de potassium en chlorhydrate de phénylhydrazine, puis par action des alcalis, isole la phénylhydrazine libre, composé doué d'une activité chimique remarquable (B. 8, 589).

Propriétés physiques. — Les hydrazines aromatiques sont des bases monoacides difficilement solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther. Elles bouillent sans décomposition sous pression réduite, et ne se décomposent que très légèrement lorsqu'on les distille à pression ordinaire. Elles s'oxydent facilement à l'air en se colorant en brun (C. 1907 II, 1067) et réduisent la liqueur de Fehling.

Phénylhydrazine $C_6H_5NH.NH_2$, tables, F. 19,6°, E.₇₀₀ 241-242° (légère décomposition), E.₁₂ 120°, D.₂₀ 1,091. On la prépare par réduction du chlorure de diazobenzène (v. méthodes générales de formation). Elle se forme également en petite quantité lorsqu'on chauffe l'hydrate d'hydrazine avec le phénol à 220° (B. 31, 2909). Les réactions auxquelles elle donne lieu seront décrites plus loin. La phénylhydrazine possède une importance technique et théorique considérable en tant que matière première utilisée à la fabrication de l'*antipyrine*, et, d'autre part, comme réactif des aldéhydes et des cétones. En particulier, cette dernière propriété a exercé une influence prépondérante sur la chimie des hydrates de carbone.

Chlorhydrate $C_6H_5NH.NH_2.HCl$, feuillets blancs, brillants, peu solubles dans l'acide chlorhydrique concentré; il conduit, par action de l'acide chlorhydrique à 200°, à la p-phénylènediamine. Sels des acides organiques, v. B. 27, 1521. **Dérivé sodé** $C_6H_5NNa.NH_2$, dissolution directe de sodium dans la phénylhydrazine; on l'obtient sous forme d'une masse jaune rouge, amorphe, réagissant facilement sur les alcoylhalogènes et les acylhalogènes en donnant naissance à des dérivés α -substitués de la phénylhydrazine (p. 172, 178; B. 19, 2448; 22, R. 664). **Dérivé potassé** (B. 20, 47).

Phénylhydrazines substituées (A. 248, 94; B. 22, 2801, 2809). p-Chlorophénylhydrazine, F. 83°. p-Bromophénylhydrazine, F. 106°. p-Iodophénylhydrazine, F. 103°. o-Nitrophénylhydrazine, F. 90°, aiguilles rouge brique (B. 27, 2549). o-Nitro-s-formylphénylhydrazide, F. 177° (B. 22, 2804). Formation de noyaux hétérocycliques à partir de ces dérivés o-nitrés, v. p. 172. p-Nitrophénylhydrazine, F. 157°, fréquemment utilisée à la séparation et à la caractérisation des aldéhydes et des cétones (B. 32, 1806). 2,4-Dinitrophénylhydrazine, prismes jaunes, F. 197°, action de l'hydrate d'hydrazine sur le dinitro-bromobenzène (C. 1908 I, 125).

Phénylhydrazines homologues: o-Tolyldiazine, F. 59°. m-Tolyldiazine, liquide. p-Tolyldiazine, F. 61°. p-Xylyldiazine, F. 78°. Pseudocumylhydrazine (A. 212, 338; B. 18, 3175; 22, 834; C. 1905 II, 40).

Diphénylhydrazine dissym. $(C_6H_5)_2N.NH_2$, F. 34°, E.₂₀ 220°; elle s'obtient par réduction de la diphénylnitrosamine (p. 135) et fournit avec les glucoses des diphénylhydrazones difficilement solubles. Le perchlorure de fer l'oxyde en tétraphényltétrazone (p. 189).

Triphénylhydrazine $(C_6H_5)_3N.NHC_6H_5$, F. 142°; elle se forme par action du bromure de phénylmagnésium sur la β -phénylhydroxylamine. L'acide chlorhydrique alcoolique la transpose en N-phénylbenzidine $C_6H_5NH.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$ (B. 40, 2099).

Tétraphénylhydrazine $(C_6H_5)_4N.N(C_6H_5)_2$, F. 144°; on l'obtient par oxydation de la diphenylamine à l'aide de $KMnO_4$ ou de PbO_2 , ainsi que par action de

Iode sur la diphenylamine sodée ($C_6H_5)_2N.Na$ (B. 39, 1504). Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue intense en s'isomérisant partiellement en *N,N'*-diphénylbenzidine $C_6H_5NH.C_6H_4.C_6H_4.NHC_6H_5$ (v. C. 1907 I, 406). L'acide chlorhydrique la dédouble en diphenylamine et *p*-chloranilnotriphenylamine (p. 132), en fournissant comme produit intermédiaire la diphenylchloramine ($C_6H_5)_2NCl$ (B. 41, 3508).

Tétra-*p*-tolylhydrazine ($CH_3.C_6H_4)_2N.N(C_6H_4.CH_3)_2$, F. 136°, oxydation permanganique de la *p*-ditolylamine ou action de la chaleur sur la tétra-*p*-tolyltétrazone (p. 189). Elle se combine aux acides, aux halogènes, aux chlorures métalloïdiques et métalliques tels que PCl_5 , $SbCl_5$, $SnCl_4$, etc., en donnant des produits d'addition salins, colorés en violet intense, que l'eau dédouble en régénérant l'hydrazine inaltérée. Par dissolution dans les dissolvants indifférents, ces combinaisons, partiellement instables, se dédoublent rapidement en *p*-ditolylamine et dérivés de la ditolylhydroxylamine ($CH_3.C_6H_4)_2NOH$, qui subissent eux-mêmes à leur tour une deuxième transformation donnant naissance à des dérivés de la dihydrophénazine ditertiaire (v. ce nom) (B. 41, 3478).

Propriétés chimiques. — 1. Les phénylhydrazines, relativement stables vis-à-vis des agents de réduction, se transforment, au contraire, en sels de diazonium correspondants par oxydation ménagée, par exemple : action de l'oxyde de mercure sur les sulfates ou les sels des acides sulfoniques. Par ébullition avec le sulfate de cuivre, le perchlorure de fer, le chromate de potassium, l'acide de Caro ou l'hypochlorite de sodium (C. 1909 II, 596), les phénylhydrazines conduisent, par contre, par élimination d'azote, aux hydrocarbures correspondants ; cette réaction peut être utilisée à la substitution du groupement diazoïque par l'hydrogène ou par les halogènes si l'on s'adresse, non plus à la phénylhydrazine libre, mais à ses chlorhydrate, bromhydrate ou iodhydrate (B. 18, 90, 786 ; 25, 1074 ; C. 1908 II, 1022). Cette réaction peut également servir au dosage des hydrazines par mesure de l'azote dégagé. Les hydrazines réduisent la liqueur de Fehling (B. 26, R. 234). Autres réactions de réduction de la phénylhydrazine, v. B. 28, R. 996 ; 29, R. 977.

2. Le sodium agit sur les phénylhydrazines en donnant naissance, par élimination d'hydrogène, à des phénylhydrazines α -sodées (v. plus haut).

3. L'acide nitreux fournit des nitrosohydrazines (p. 188).

4. Les alcoylhalogènes substituent directement l'hydrogène des groupements NH et NH_2 des phénylhydrazines et conduisent finalement à des dérivés phénylhydrazonium.

5. Les radicaux acides se fixent très facilement sur les phénylhydrazines.

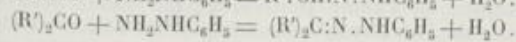
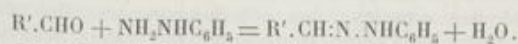
6. Le chlore et le brome réagissent sur les phénylhydrazines primaires à basse température, en conduisant, aux sels de diazonium correspondants (p. 139). A température plus élevée et en présence des acides minéraux, il se forme des phénylhydrazines halogénées dans le noyau (C. 1908 I, 2149 ; 1909 II, 595).

7. Les phénylhydrazines se combinent aux aldéhydes et aux cétones, généralement par élimination directe d'eau, en conduisant aux phénylhydrazones correspondantes (p. 173) ; cette réaction est caractéristique des aldéhydes et des cétones, au même titre que la formation des oximes.

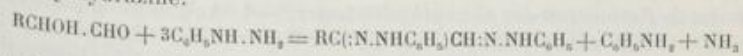
en benzène-azométhane et -azoéthane (p. 161) et régénérant inversement par réduction les hydrazines primitives. La β -méthylphénylhydrazine prend également naissance par action d'une solution alcoolique de potasse à l'ébullition sur l'antipyrine (v. ce nom) (B. 39, 3265). β -Allylphénylhydrazine E.₁₁₀ 177° (B. 22, 2233).

Les di- et trialkoylphénylhydrazines se préparent par action des iodures alcooliques sur le dérivé sodé de l' α -méthylphénylformylhydrazine $C_6H_5N(CH_3)NNa.CHO$ et élimination ultérieure du groupement formyle par l'acide chlorhydrique fumant. Les dialcylphénylhydrazines, traitées par les iodures alcooliques, donnent naissance à des dérivés azonium quaternaires, p. ex. $C_6H_5N(CH_3)_2I.NH.CH_3$, à côté de trialkoylphénylhydrazines. α, β -Diméthylphénylhydrazine $C_6H_5N(CH_3)_2NH.CH_3$, E.₇ 93°; α, β -diéthylphénylhydrazine $C_6H_5N(CH_2CH_3)_2NH.C_2H_5$, E.₁₁ 141-145°, action du zinc-méthyle et du zinc-éthyle sur le chlorure de diazobenzène (B. 35, 4179). Phényltriméthylhydrazine, E.₄ 93° (B. 27, 696).

Phénylhydrazones et osazones. — Les aldéhydes et les cétones qui se combinent à l'hydroxylamine en fournissant des oximes donnent, d'une manière analogue, par action de la phénylhydrazine, naissance à des phénylhydrazones. Les dérivés que l'on obtient dans ces conditions à partir des aldéhydes sont souvent désignés sous le nom d'aldéhydrazones (A. 247, 194, Anm.), les dérivés correspondants des cétones sous le nom de cétohydrazones et enfin les dihydrazones sous le nom d'osazones (B. 21, 984; 41, 73):



Les osazones prennent également naissance à partir des α -oxyaldéhydes et des α -oxycétones: le groupement alcoolique qui, dans les hydrazones intermédiairement formées, se trouve au voisinage des groupements aldéhyde ou cétone, s'oxyde en groupement carbonyle CO sous l'influence de l'excès de phénylhydrazine.



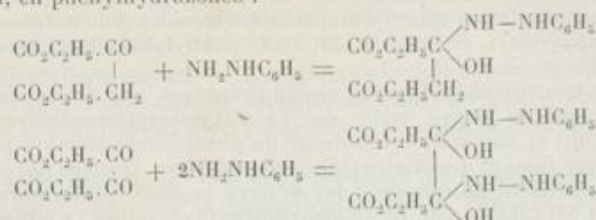
La formation des osazones a été, pour la chimie des sucres, d'une importance capitale (t. I).

Les phénylhydrazones des aldéhydes et des cétones donnent fréquemment lieu, de la même manière que les oximes (v. benzaldoxime) à des cas d'isomérisation géométrique cis-trans. Les premières osazones isomères connues ont été obtenues, en 1895, par action de la phénylhydrazine sur l'éther dicéto-succinique (t. I), qui fournit en effet, trois formes isomères (v. benzildioxime et B. 28, 64). On n'a d'ailleurs pas encore pu trouver de base certaine pour la détermination de la configuration de ces isomères.

Les monoximes des cétones-aldéhydes α et des α -dicétones fournissent, par action de la phénylhydrazine, des hydrazoximes, p. ex. la méthylglyoxal-oxime fournit la phénylhydrazon-oxime du méthylglyoxal $CH_3C(:NHC_6H_5)CH:NOH$, F. 134° (A. 262, 278).

On peut admettre que le mécanisme de formation des phénylhydrazones est le suivant: il se forme, tout d'abord, un produit d'addition, de constitution analogue à celle de l'aldéhydate d'ammoniaque. Dans un petit nombre de cas, p. ex. dans le cas des éthers oxalacétique et dicéto-succinique, on a

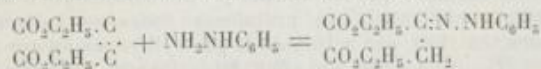
pu saisir ces produits d'addition qui se transforment facilement, par élimination d'eau, en phénylhydrazones :



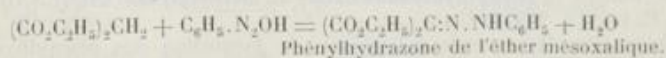
Le fait que l'éther dicétosuccinique fournit, lui aussi, un produit d'addition concorde avec la formule aldéhydate d'ammoniaque et est, au contraire, en contradiction avec la formule sel d'ammonium correspondant à la formule $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{ONH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ que l'on peut admettre dans le cas de l'éther oxalacétique (A. 295, 339). L'acide phénylhydrazine-p-sulfonique (p. 201) semble ne fournir avec les aldéhydes que des produits d'addition répondant à la formule $\text{RCH}(\text{OH})\text{NHNHC}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ (B. 35, 2000).

Un grand nombre de phénylhydrazones, par suite de leur emploi constant à la caractérisation des aldéhydes et des cétones, ont été déjà citées à propos des combinaisons acycliques; nous aurons de même l'occasion d'en décrire un certain nombre à propos des aldéhydes et des cétones cycliques. Il semble donc utile de rappeler, en ce qui concerne les phénylhydrazones acycliques, les différents chapitres où elles ont été étudiées: phénylhydrazones des aldéhydes simples; des cétones simples; des dicétones; de l'acide glyoxylique; de l'acide pyruvique; de l'éther acétylacétique; de l'acide lévulique; de l'aldéhyde mésoxalique; de l'éther acétone-oxalique; de l'acide mésoxalique; de l'éther oxalacétique; de l'éther acétone-dicarbonique; de l'acide acétone-diacétique; des tétroses; de l'oxalyldiacétone; de l'acide dicétosuccinique; de l'éther oxalsuccinique; de l'arabinose; du rhamnose; des glucoses; du lactose; du maltose et de l'isomaltose.

Modes de formation des phénylhydrazones. — 1. Action de la phénylhydrazine et des alcoylphényl- ou diphénylhydrazines dissym. sur les aldéhydes et les cétones (v. plus haut). 2. Fixation de la phénylhydrazine sur les triples liaisons acétyléniques; on peut par exemple obtenir de cette façon la phénylhydrazone de l'éther oxalacétique par fixation de phénylhydrazine sur l'éther acétylènedicarbonique :



3. Action des sels de diazobenzène sur un certain nombre de combinaisons aliphatiques renfermant des atomes d'hydrogène facilement substituables, par exemple éther malonique et éther acétylacétique (comp. p. 150) :

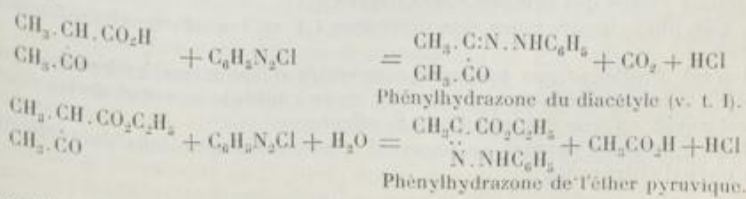


L'étude des combinaisons desmotropes dans lesquelles on parvient à isoler la forme énolique et la forme cétonique, comme dans le cas de l'éther oxyde

de mésityle-oxalique (t. I), de l'éther diacétysuccinique (forme énolique double et forme cétonique) etc... a montré que la forme énolique seule, à l'exclusion de la forme cétonique desmotrope, réagit sur les sels de diazobenzène. On peut conclure de là que, dans tous les cas, le groupement azoïque commence par se fixer sur l'oxhydryle énolique avec formation de dérivés O-azoïques, qui se transposent spontanément en dérivés C-azoïques puis en phénylhydrazones (B. 41, 4012). Dans quelques cas (v. tribenzoylméthane), on a pu parvenir à isoler les différents termes qui se forment dans cette réaction.

Le produit obtenu par action de l'hydrate de diazobenzène sur l'éther malonique est identique à celui qui se forme par action de la phénylhydrazine sur l'éther mésoxalique. En ce qui concerne la combinaison qui prend naissance par action des sels de diazobenzène sur l'éther acétylacétique, la formule hydrazonique doit peut-être céder la place à la formule desmotrope d'un éther benzène-azoacétylacétique $C_6H_5N:N.CH(COCH_3)CO_2C_2H_5$; l'éther obtenu se dissout, en effet, dans la soude étendue avec formation du sel correspondant que CO_2 dédouble en régénérant l'éther primitif: cette propriété s'explique très facilement si l'on admet que l'éther formé renferme encore dans sa molécule l'un des atomes d'H mobiles de l'éther acétylacétique (B. 32, 197; A. 312, 128). D'un autre côté, l'éther benzène-azoacétylacétique se saponifie en conduisant, par perte de CO_2 , à l'hydrazone de l'aldéhyde pyruvique $C_6H_5NH.N:CHCOCH_3$. Il doit se produire dans cette réaction une transposition moléculaire: l'hydrazone de l'aldéhyde pyruvique fournit effectivement, par action de l'éther chloracétique et de l'éthylate de sodium, un éther qui donne naissance par réduction à l'acide anilinoacétique. La formation de ce dernier éther ne peut s'expliquer que si le reste chloracétique se trouve fixé sur le même atome d'azote que le groupement phényle primitif (A. 247, 190). Le produit qui résulte de l'action des sels de diazobenzène sur l'éther cyanacétique existe sous deux formes isomères, la forme α : F. 125°, la forme β : F. 85°, que l'on peut considérer comme des formes hydrazones stéréoisomères $C_6H_5NH.N:C(CN)CO_2R$. Les alcalis transforment facilement la forme β en forme α (B. 38, 2266). L'éther glutaconique (v. t. I) réagit avec deux mol. des sels de diazobenzène en donnant naissance à des dérivés qui renferment à la fois les groupements phénylhydrazone et azoïque: $CO_2R.C:(N.NHC_6H_5).CH:C:(N:NC_6H_5)CO_2R$ (B. 40, 4928). Constitution des produits de fixation des sels de diazobenzène sur l'éther aminocrotonique et sur les éthers méthylamino- et diéthylaminocrotoniques, v. B. 36, 1149.

La facilité avec laquelle se forment les phénylhydrazones est telle que les acides alcoylacétylacétiques traités par le chlorure de diazobenzène perdent CO_2 en donnant naissance à la phénylhydrazone d'une dicétone; d'une manière analogue, les éthers alcoylacétylacétiques conduisent, par élimination du groupement acétyle, aux phénylhydrazones d'éthers α -cétoniques:



Le chlorure de diazobenzène réagit également sur l'acide malonique en donnant naissance par perte de CO_2 , à la phénylhydrazone de l'acide glyoxylique (C. 1905 I, 1538).

Règles de l'élimination des groupements acidyles dans l'action des sels de diazobenzène sur les éthers diacidylacétiques, v. B. 35, 915. — Les sels de diazobenzène se comportent dans ces réactions d'une manière analogue à l'acide nitreux qui, dans les mêmes conditions, donne naissance à des oximes (v. t. I).

Propriétés des phénylhydrazones. — Les phénylhydrazones chauffées avec les acides minéraux étendus, se dédoublent en leurs composants. Par réduction ménagée, un certain nombre de phénylhydrazones se transforment en dérivés phénylhydraziniques (v. benzylphénylhydrazine; acide phénylhydrazinoacétique, p. 179; B. 28, 1223); oxydation des phénylhydrazones, v. B. 30, 736; C. 1899 I, 560. Les phénylhydrazones fixent l'acide cyanhydrique quelquefois plus facilement encore que les aldéhydes et les cétones en donnant naissance à des cyanhydrines ou nitriles d' α -phénylhydrazinoacides $RCH(NH_2)CN$ (v. B. 33, 3550 etc...).

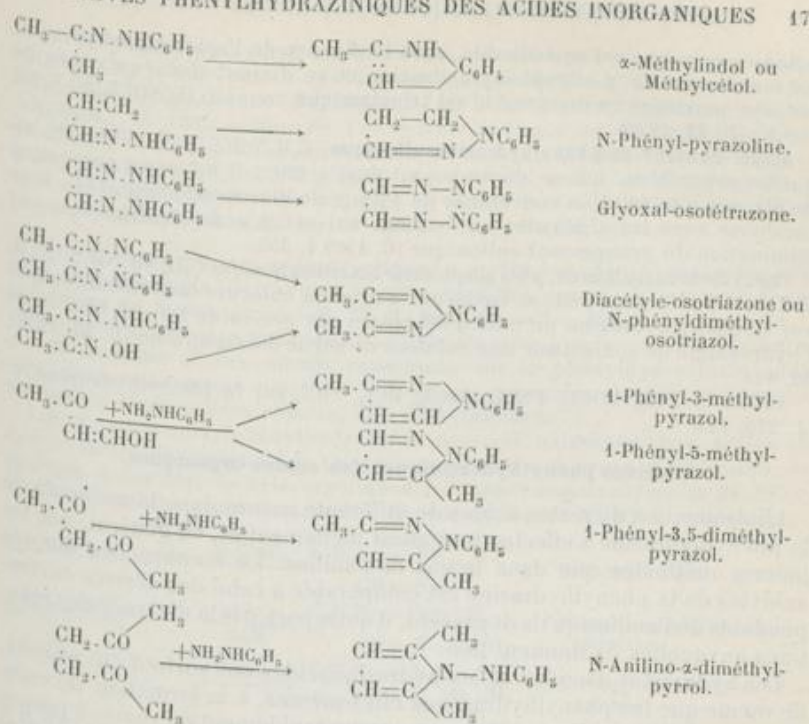
Les hydrazines et leurs dérivés jouissent en général, plus que toute autre classe de composés organiques, de la propriété de se cycliser avec formation de chaînes hétérocycliques; les réactions de condensation auxquelles elles donnent lieu présentent donc une importance capitale en ce qui concerne le développement de la chimie des noyaux cycliques azotés. Nous avons eu déjà l'occasion de signaler quelques-unes des plus importantes de ces réactions de cyclisation, à propos des phénylhydrazones des composés acycliques: nous les résumons dans le tableau suivant. D'autres réactions analogues seront ultérieurement indiquées au chapitre des hydrazides.

1. Les phénylhydrazones des aldéhydes, des cétones et des acides cétoniques fournissent des *indols*, lorsqu'on les chauffe avec du chlorure de zinc, du chlorure d'étain ou des acides minéraux.
2. Les phénylhydrazones des aldéhydes et des cétones α -éthyléniques se transposent en *pyrazolines*.
3. Les osazones ou bisphénylhydrazones des α -dialdéhydes, des α -cétones aldéhydes, des α -dicétones s'oxydent en *osotétrazones*.
4. Les α -osazones et les osotétrazones se transforment, sous l'influence des acides à l'ébullition, en *osotriazols*.
5. Les α -hydrazoximes conduisent, par action des agents de déshydratation, aux *osotriazols*.
6. Les phénylhydrazones des 1,3-oxyméthylènedicétones et des β -dicétones perdent facilement de l'eau en donnant naissance aux *pyrazols*, dérivés cycliques azotés des cétones éthyléniques 1,3.
7. Les phénylhydrazones des dicétones 1,4 se transforment en *N-anilino-pyrrolo*.

Il n'est d'ailleurs pas toujours nécessaire d'isoler les hydrazones pour obtenir leurs produits de cyclisation; on se contente souvent de les traiter directement en vue des réactions à effectuer.

Dans le tableau suivant se trouvent réunies les réactions de cyclisation des phénylhydrazones:

DÉRIVÉS PHÉNYLHYDRAZINIQUES DES ACIDES INORGANIQUES 177



Dérivés phénylhydraziniques des acides inorganiques.

Thionylphénylhydrazone $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.N:SO}$, F. 105°, prismes jaune soufre. On l'obtient de la même façon que les *thionylalcoylamines* (t. I) et que les *thionylanilines* (p. 107) par action du chlorure de thionyle sur la phénylhydrazine. Toutes les phénylhydrazines renfermant un groupement aminé libre fournissent, par action du chlorure de thionyle, des thionylphénylhydrazones (B. 27, 2549). La thionylphénylhydrazone se forme également par voie directe en faisant agir la phénylhydrazine sur la thionylaniline. La thionylphénylhydrazone prend naissance, en outre, par action modérée de la chaleur sur l'acide phénylhydrazine-sulfonique $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.SOOH}$, produit d'action de l'acide sulfurique sur la phénylhydrazine (B. 23, 474). La thionylphénylhydrazone, traitée par le chlorure de thionyle, le chlorure d'acétyle et d'autres chlorures d'acides, se transforme en chlorure de diazobenzène (A. 270, 114).

Acide phénylhydrazine-sulfonique $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NHSO}_3\text{H}$. Le sel de potassium prend naissance par réduction du benzène-diazosulfonate de potassium sous l'influence de l'acide sulfureux ou des bisulfites alcalins. Action des acides minéraux sur le sel de potassium et rôle que joue cette réaction dans l'histoire de la découverte de la phénylhydrazine, v. p. 169.

Acide p-nitrophénylhydrazine-disulfonique $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{N}(\text{SO}_3\text{H})\text{NH}(\text{SO}_3\text{H})$. Le sel neutre de potassium de cet acide s'obtient sous forme de petites aiguilles jaune soufre par action d'un excès d'une solution de sulfite sur l'éther nitrodiazobenzénique, le nitrate de nitrodiazobenzène ou le nitroisodiazobenzène

potassé; ce même sel se dédouble, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en fournissant la p-nitrophénylhydrazine et se dissout dans un excès de potasse caustique en donnant le sel tripotassique rouge $C_6H_4(NO_2)N(SO_3K)NK(SO_3K)$ (B. 29, 1830).

Acide benzène-azophénylhydrazinesulfonique $C_6H_5N:N.C_6H_5NH.NHSO_3H$, aiguilles rouge bleu, qui se décomposent déjà à 100° ; il se forme par action de SO_2 sur une solution concentrée de sulfate de diazobenzène (p. 169). Il se condense avec les aldéhydes en donnant naissance à des hydrazones, par élimination du groupement sulfonique (C. 1909 I, 355).

Phénylbenzènesulfazide, phénylhydrazide benzènesulfonique $C_6H_5NH.NH.SO_2.C_6H_5$, F. 148-150° (décomp.); elle se forme par action du chlorure benzènesulfonique sur la phénylhydrazine en milieu étheré ou par action de SO_2 (p. 169) ou de l'hydrosulfite de sodium sur une solution de sel de diazobenzène (B. 20, 1238; 40, 422).

Action de PCl_3 , $POCl_3$, $PSCl_3$, $AsCl_3$, BCl_3 , $SiCl_4$ sur la phénylhydrazine, v. A. 270, 123.

Dérivés phénylhydraziniques des acides organiques.

L'introduction de restes acides de différente nature dans la molécule de la phénylhydrazine s'effectue tout aussi facilement et, en général, par les mêmes méthodes que dans le cas de l'aniline. Le nombre des dérivés acydlés de la phénylhydrazine est comparable à celui des dérivés correspondants de l'aniline qu'ils dépassent, d'autre part, par la diversité des réactions auxquelles ils donnent lieu.

Les hydrazides d'acides et les hydrazinoacides ont surtout été utilisés, de même que les phénylhydrazones elles-mêmes, à la formation de combinaisons hétérocycliques. Nous passerons rapidement en revue, à propos de chaque groupe de dérivés que la phénylhydrazine fournit avec les acides, les principales de ces réactions de cyclisation qui seront ultérieurement étudiées en détail dans le chapitre réservé aux combinaisons hétérocycliques.

L'étude des *nitrohydrazones*, *amidrazones* et *dérivés formazylés* suivra celle des dérivés acides les plus simples de la phénylhydrazine.

Phénylhydrazides des acides monobasiques. — Les restes acides organiques acycliques se fixent facilement dans les groupements aminés de la phénylhydrazine avec formation de combinaisons symétriques ou β -acydlées (comp. C. 1898 II, 1050). On prépare les dérivés dissymétriques ou α -acydlés de la phénylhydrazine 1. en traitant la phénylhydrazine sodée par les chlorures ou les anhydrides d'acides (B. 22, R. 664); 2. en faisant agir les chlorures, bromures d'acides sur la β -acétylphénylhydrazine et en éliminant ensuite le groupe β -acétyle par ébullition avec l'acide sulfurique étendu: le groupe acétyle fixé en α reste inattaqué (B. 26, 945).

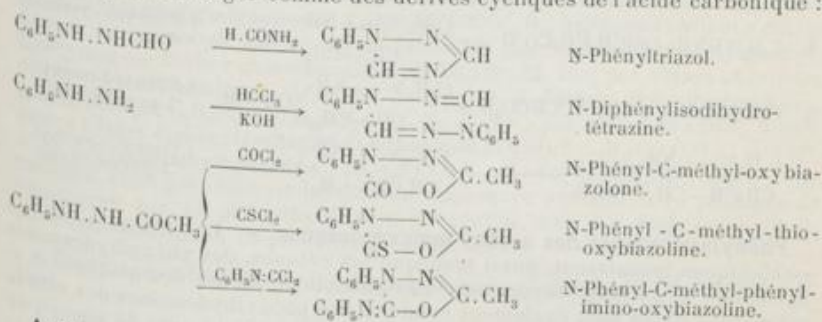
On différencie les phénylhydrazides asym. et sym. par la réaction qu'elles fournissent avec le perchlorure de fer et l'acide sulfurique concentré: les dérivés asym. restent incolores, les dérivés sym., au contraire, donnent lieu à des colorations allant du rouge au bleu violet (B. 27, 2965; réaction de Bülow).

Formylphénylhydrazine sym. $C_6H_5NH.NH.CHO$, F. 145°, action de la phénylhydrazine sur l'acide ou sur l'éther formique (B. 27, 1522; 28, R. 764; C. 1903 I, 829).

as- ou α -Acétylphénylhydrazine, *phénylhydrazide acétique asymétrique* $C_6H_5N(COCH_3)NH_2$, F. 124°, action de l'acide sulfurique étendu à chaud sur l' α,β -diacétylphénylhydrazine (B. 27, 2964). s- ou β -Acétylphénylhydrazine $C_6H_5NH.NHCOCH_3$, F. 128°, action de l'anhydride acétique ou de l'acide acétique cristallisable à l'ébullition sur la phénylhydrazine (A. 190, 129). α,β -Diacétylphénylhydrazine $C_6H_5N(CO.CH_3)_2$, F. 106°, action du chlorure d'acétyle sur la phénylhydrazine potassée en milieu étheré (B. 20, 47). Propionyl-, isobutyrylphénylhydrazine, F. 158° et 143°, v. C. 1898 II, 1051.

Formation de chaînes hétérocycliques à partir des phénylhydrazides acycliques. La formylphénylhydrazine sym. chauffée avec la formiamide donne naissance au N-phényltriazol (B. 27, B. 801). Un autre dérivé formique de la phénylhydrazine est la N-diphénylisodihydro-tétrazine, que l'on obtient par action du chloroforme et des alcalis caustiques sur la phénylhydrazine, tandis que, dans cette même réaction, les amines primaires donnent naissance, suivant la réaction bien connue, aux carbylamines.

Les β - ou s-acidylphénylhydrazines donnent naissance, par action de l'oxychlorure de carbone, du thiophosgène et du chlorure d'isocyanate de phényle, à des dérivés hétérocycliques, les *dérivés oxybiazoliques* (B. 26, 2870), que l'on peut envisager comme des dérivés cycliques de l'acide carbonique :



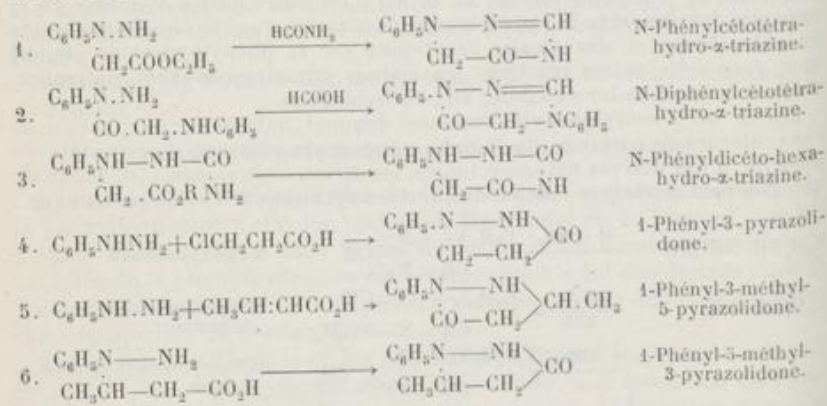
Acides phénylhydrazinoparaaffinecarboniques. — Acide phénylhydrazinoacétique sym. $C_6H_5NH.NH.CH_2CO_2H$, F. 158°; on l'obtient par réduction de la phénylhydrazone glyoxylique qu'il régénère inversement par oxydation à l'aide d'une solution ammoniacale de cuivre. Son éther se forme, à côté de l'éther asym., par action de la phénylhydrazine sur l'éther chloracétique, tandis que l'acide chloracétique lui-même et ses amides conduisent uniquement, par action de la phénylhydrazine, à l'acide phénylhydrazinoacétique asym. $C_6H_5N(NH_2)CH_2COOH$, F. 167°, ou à ses dérivés (B. 36, 3877; v. action de la phénylhydrazine sur les chloracétylurées et chloracétyluréthanes, C. 1899 II, 421); l'éther de l'acide asym. s'obtient par réduction de l'éther nitroso-anilinoacétique $C_6H_5N(NO)CH_2CO_2C_6H_5$ (B. 28, 1223); amide, F. 150°; anilide, F. 149°; phénylhydrazide asym. $C_6H_5N(NH_2)CH_2CON(NH_2)C_6H_5$, F. 153° (A. 301, 55); phénylhydrazide sym. $C_6H_5N(NH_2)CH_2CONHNC_6H_5$, F. 178° (B. 29, 622).

Ether as-phénylhydrazino- β -propionique $C_6H_5N(NH_2).CH_2.CH_2CO_2C_6H_5$, E. 175°, à partir de l'éther nitroso- β -anilinopropionique (B. 29, 515). **Acide as-phénylhydrazino- β -butyrique** $C_6H_5N(NH_2).CH(CH_3)CH_2COOH$, F. 111°, action de la phénylhydrazine sur l'acide β -chlorobutyrique (J. pr. Ch. [2] 45, 87).

Formation de chaînes hétérocycliques à partir des phénylhydrazino-

acides. 4. — L'éther phénylhydrazinoacétique asym. se condense avec la formamide en conduisant à la *phénylcétotétrahydro- α -triazine*. 2. On obtient, de la même façon, par action de l'acide formique cristallisé sur l' α -phénylhydrazide anilinoacétique $C_6H_5N(NH_2) \cdot CO \cdot CH_2NHC_6H_5$ la *N-diphénylcétotétrahydro- α -triazine* (v. plus loin). 3. L'éther 1-phényl-semicarbazide-1-acétique $C_6H_5NH(CH_2CO_2R)NHCONH_2$ résultant de l'action du cyanate de potassium sur l'éther phénylhydrazinoacétique asym. donne naissance par saponification à la *N-phényldicétohexahydro- α -triazine*.

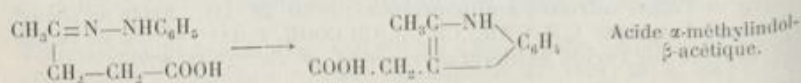
Les phénylhydrazinoacides 4, 5, 6 s'anhydrirent avec une telle facilité (formation de *pyrazolidone* ou *lactazame*) qu'il est généralement impossible de les isoler.



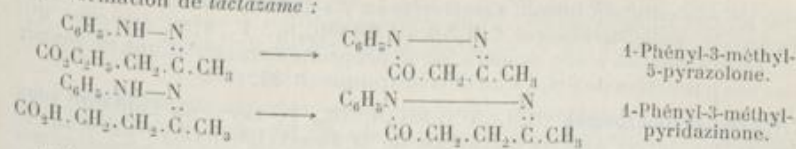
Phénylhydrazones des acides monocétoniques. — Les éthers α -, β -, et γ -cétoniques fournissent, aussi bien que les cétones, des phénylhydrazones par action de la phénylhydrazine. Les phénylhydrazones des acides α et γ cétoniques libres sont également connues. Les phénylhydrazones des éthers α -, β -, et γ -cétoniques se cyclisent sous l'influence du chlorure de zinc ou de l'acide sulfurique concentré en dérivés de l'indol (v. formation du noyau de l'indol à partir des phénylhydrazones des cétones, p. 176). Les phénylhydrazones des éthers β - et γ -cétoniques et des acides γ -cétoniques libres se cyclisent facilement en lactazames. La *phénylhydrazone lévulique* (t. I) conduit à la *1-phényl-3-méthylpyridazinone* et aussi, suivant les conditions, à l'*acide α -méthylindol- β -acétique*. La *phénylhydrazone de l'éther acétylacétique* $C_6H_5NH \cdot N = C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, F. 50°, que l'on obtient par action de la phénylhydrazine sur l'éther acétylacétique (B. 27, R. 793), se transforme spontanément en *1-phényl-3-méthylpyrazolone* (v. ce nom); par action du chlorure d'acétyle ou d'un excès d'acide chlorhydrique, elle donne, au contraire, naissance au *1-phényl-3-méthyl-5-éthoxy-pyrazol* (v. ce nom).

Formation de chaînes hétérocycliques à partir des phénylhydrazones des acides cétoniques.

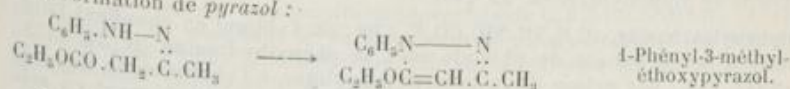
1. Condensation indolique : v. p. 176, 177.



2. Formation de *lactazame* :



3. Formation de *pyrazol* :



Dérivés phénylhydraziniques de l'acide carbonique. — Lorsqu'on sature une émulsion aqueuse de phénylhydrazine par l'acide carbonique, on obtient le **phénylcarbazine de phénylhydrazine** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH.COONH}_2\text{.NHC}_6\text{H}_5$ sous forme d'une masse cristalline blanche (A. 190, 123; C. 1901 II, 1051). **Ether phénylcarbazine** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCOOC}_2\text{H}_5$, F. 86°; il se forme par action de $\text{Cl.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ sur une solution éthérée de phénylhydrazine. Chauffé à 240°, il perd une molécule d'alcool en se transformant en **diphénylurazine** (A. 263, 278; B. 26, R. 20). **Ether phénylhydrazinoformique asym.** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NH}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5$, huile, on l'obtient à partir de son dérivé *acétylé* qui se forme lui-même par action de l'acétylphénylhydrazine sur l'éther chloroformique (B. 29, 829; 32, 10); par action ultérieure d'éther chloroformique, il donne naissance à l'**ether phénylhydrazine- α** , β -dicarbonique $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, F. 59°; par action de COCl_2 , il conduit à l'**ether diphénylcarbazine-dicarbonique** $\text{CO}[\text{NH.N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$, F. 159°. α - et β -**Cyanophénylhydrazine** $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CN})\text{N.NH}_2$, F. 89° et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NHCN}$, huile instable; elles prennent simultanément naissance par action du bromure de cyanogène sur la phénylhydrazine (C. 1907 II, 802). Le dérivé α conduit, par saponification, à l' α -phénylsemicarbazide :

α -**Phénylsemicarbazide**, α -phénylhydrazide carbamique $\text{NH}_2\text{.N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{.CO.NH}_2$, F. 120°.

β -**Phénylsemicarbazide**, β -phénylhydrazide carbamique $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCONH}_2$, F. 172°; on l'obtient par action du cyanate de potassium sur les sels de phénylhydrazine (A. 190, 113) ou en chauffant la phénylhydrazine avec l'urée ou l'uréthane. Sous l'influence de la chaleur, elle se transforme en phénylurazol et diphénylurazine avec formation de CO , CO_2 , NH_3 et benzène (B. 21, 1224). Par action de l'hypochlorite de potassium, elle donne naissance à la diazobenzène-imide (B. 40, 3033). La phénylsemicarbazide se combine comme l'acétylphénylhydrazine sym. (p. 179) à COCl_2 , CSCl_2 et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCCl}_2$ en conduisant aux dérivés *oxybiazoloniques* (B. 26, 2870). *Dérivé nitrosé*, v. p. 189. Arylsemicarbazides homologues, v. C. 1898 II, 199.

m-Tolylsemicarbazide $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH.NH.CONH}_2$, F. 184°, action de la m-tolylhydrazine sur l'urée. Elle est douée de propriétés antipyrétiques (C. 1905 I, 196; II, 1299).

2,4-Diphénylsemicarbazide, α -phénylhydrazide phénylcarbamique $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO.N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$, F. 165°; on l'obtient le plus facilement par action de l'isocyanate de phényle sur l'éther phényldithiocarbazine $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCSSCH}_3$ (p. 182); il se forme, tout d'abord, le composé $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCON}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NHCSSCH}_3$ qui, traité par l'iode de méthyle et les alcalis, donne naissance à l'éther diméthylque $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCON}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N:C}(\text{SCH}_3)_2$ et se dédouble ultérieurement sous l'influence de l'acide sulfurique étendu; la 2,4-diphénylsemicarbazide, chauffée au

dithiocarboniques (v. t. I) (B. 34, 4449; J. pr. Ch. [2] 65, 473). Par action de COCl_2 ou de CS_2 sur le sel de potassium de l'acide phénylsulfocarbazonique, on obtient le *sulphydrate de N-phénylthiobiazolone* et de *N-phényldithiobiazoline* (v. plus loin).

α -Phénylsulfosemicarbazide, α -phénylhydrazide thiocarbanique $\text{NH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CS}\cdot\text{NH}_2$, F. 153°, action de NH_4SH sur l' α -cyanophénylhydrazine. **β -Phénylsulfosemicarbazide, β -phénylhydrazide thiocarbanique** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CSNH}_2$, F. 200°, composé isomère de la phénylthiosemicarbazide $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CSNH}_2$ (p. 449); on l'obtient en chauffant le sulfocyanate de phénylhydrazine à 160-170°; chauffée avec l'acide chlorhydrique, elle se transforme en *sulfocarbazine* ou *benzodiazthine* (v. plus loin) (B. 27, 861).

2,4-Diphénylsulfosemicarbazide, α -phénylhydrazide phénylthiocarbamique $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}\cdot\text{NHCSN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$, F. 139°; on l'obtient par action de l'aniline sur l'acide phényldithiocarbazonique ou de la phénylhydrazine sur le phénylsénevol. Elle s'isomérise, de la même façon que la 2,4-diphénylsemicarbazide (p. 481) mais plus facilement encore, par migration d'un des groupements phényle, en 1,4-diphénylsulfosemicarbazide :

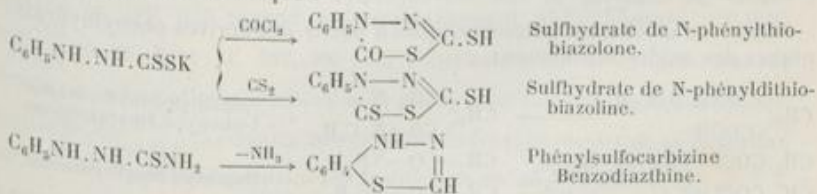
1,4-Diphénylsulfosemicarbazide ou β -phénylhydrazide phénylthiocarbamique $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}\cdot\text{NHCSNH}(\text{C}_6\text{H}_5)$, F. 176° (v. ci-dessus). Ces deux dérivés isomères, soumis à l'action de l'iode de méthyle et des alcalis, conduisent aux éthers S-méthylliques correspondants $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}(\text{SCH}_3)\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}(\text{SCH}_3)\text{NHC}_6\text{H}_5$. La 2,4-diphénylthiosemicarbazide, traitée par la benzaldéhyde, fournit un dérivé benzylidénique, tandis que le dérivé 1,4 ne réagit pas dans le même sens. Autres réactions des isomères, v. B. 34, 320.

Diphénylsulfocarbazide $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH})_2\text{CS}$, F. 150°; elle se forme lorsqu'on chauffe le phénylsulfocarbazonate de phénylhydrazine à 100-110°.

Diphénylsulfocarbazon $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}\cdot\text{CSNH}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$, cristaux bleu noir; on l'obtient par courte ébullition de la diphénylsulfocarbazide avec une solution alcoolique de potasse de faible concentration.

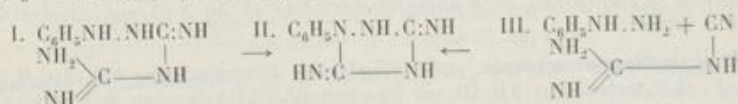
Diphénylsulfocarbodiazone $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N})_2\text{CS}$, oxydation de la diphénylsulfocarbazon par l'hydrate de peroxyde de manganèse, petites aiguilles rouges (A. 212, 316).

Formation de chaînes hétérocycliques à partir des dérivés de l'acide phénylhydrazinethiocarbonique :



Dérivés phénylhydraziniques de la guanidine. — **Anilino-guanidine** $\text{NH}:\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$ et **aminophénylguanidine** $\text{NH}:\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$; elles prennent simultanément naissance par action de la phénylhydrazine sur la cyanamide (B. 29, R. 4409; comp. J. pr. Ch. [2] 61, 440; C. 1901 II, 591); dans d'autres conditions, on obtient un dérivé phénylhydrazinique du *biguanide*, l'**anilinobiguanide** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NHC}(\text{NH})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{NH}_2$, composé très instable. Chauffé avec la cyanamide, l'anilinobiguanide (I) se transforme en *N-phényl-*

guanazol (II) qui se forme également par action de la phénylhydrazine sur la dicyanodiamide (III) (B. 24, R. 649) :



Dianilino-guanidine $\text{NH:C}(\text{NH.NHC}_6\text{H}_5)_2$, bromhydrate, F. 180°; on l'obtient comme produit secondaire dans l'action du bromure de cyanogène sur la phénylhydrazine (p. 170).

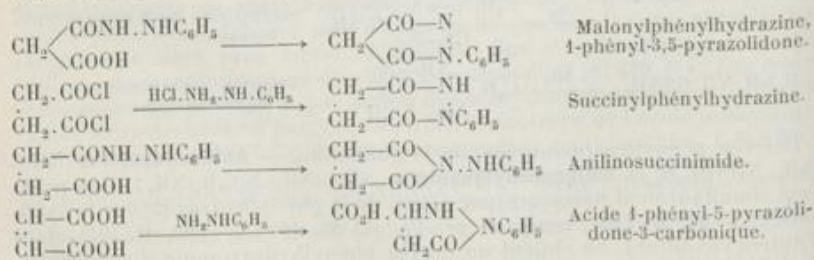
Phénylhydrazides des acides bibasiques. — A l'acide oxanilique et à l'oxanilide correspondent l'acide oxalphénylhydrazilique $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.CO.CO}_2\text{H}$, F. 110° (A. 236, 197) et l'oxalphénylhydrazide $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.CO})_2$, F. 278°.

A l'acide malonique correspondent les dérivés suivants de la phénylhydrazine : phénylhydrazide de l'éther acide malonique $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.CO.CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, F. 90°, action de la phénylhydrazine sur le chlorure éther malonique. Cette combinaison se dissout dans la potasse caustique et l'acide chlorhydrique précipite de la solution la malonylphénylhydrazine, 1-phényl-3,5-pyrazolidone (v. formule plus loin). Malonyldiphénylhydrazine, diphénylhydrazide malonique $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.CO})_2\text{CH}_2$, F. 187°, action de la phénylhydrazine à 200° sur l'amide malonique (B. 25, 1550).

A l'acide succinique se rattachent des combinaisons analogues à celles qui dérivent de l'acide malonique. Phénylhydrazide de l'éther acide succinique, F. 107°; succinylphénylhydrazine (v. plus loin), action du chlorure de succinyle sur le chlorhydrate de phénylhydrazine (B. 26, 2181). Succinyldiphénylhydrazine $(\text{CH}_2\text{CO.NH.NHC}_6\text{H}_5)_2$, F. 209° (B. 21, 2462). Anilinosuccinimide $(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{NNHC}_6\text{H}_5$.

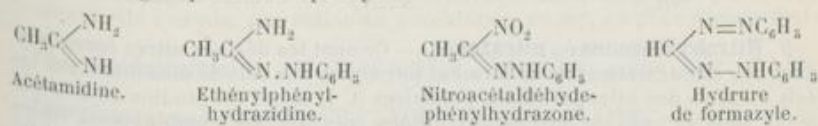
Phénylhydrazides des acides oléfine-dicarboniques (diacides éthyléniques) et des oxydiacides. La phénylhydrazine réagit sur l'anhydride maléique en donnant naissance à l'imide anilinomaléique. La phénylhydrazine en excès réagit sur les solutions aqueuses d'acide maléique ou d'acide fumarique à l'ébullition en se fixant sur la double liaison comme sur celle des acides acrylique ou crotonique; le composé obtenu se cyclise ensuite en lactazame (p. 180) (B. 26, 117); on obtient ainsi l'acide 1-phényl-5-pyrazolidone-3-carbonique (v. ce nom).

Formation de chaînes hétérocycliques à partir des dérivés phénylhydraziniques des acides bibasiques :

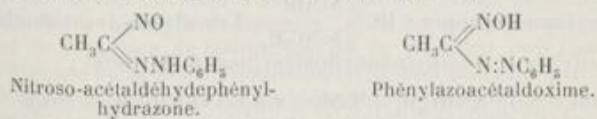


**Hydrazidines ou amidrazones. Nitrazones. Phénylhydrazaldoximes.
Phénylazoaldoximes (Nitrosazones). Dérivés formazylés.**

Nous étudierons dans ce chapitre un certain nombre de combinaisons répondant au type des amidines et dont l'étude doit logiquement suivre celle des dérivés phénylhydraziniques des acides organiques. Les hydrazidines sont des amidines dont le groupement imine se trouve remplacé par le groupement phénylhydrazine; dans les nitrazones, le groupement amine est, en outre, remplacé par le groupement nitré et dans les dérivés formazylés par le groupement azophényle :



Dans ce groupe rentrent encore les phénylazoaldoximes, produits stables d'isomérisation des nitrosophénylhydrazones labiles :



A. Hydrazidines ou amidrazones.

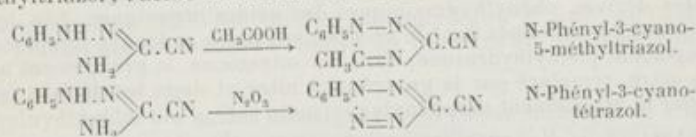
Éthénylphénylhydrazidine $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N.NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$. Le chlorhydrate de cette base se forme par action de phénylhydrazine sur le chlorhydrate d'acétimidoéther

(B. 17, 2002). **Cyanamidrazone ou dicyanophénylhydrazine** $\text{NC} \begin{array}{l} \diagup \text{N.NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$, F. 160° (décomp.) et **diamidrazone ou cyanophénylhydrazine** $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array})_2$, F. 225°; elles prennent naissance par fixation du cyanogène sur la phénylhydrazine. La dicyanophénylhydrazine se forme par réduction du produit de fixation de l'acide cyanhydrique sur le cyanure de diazobenzène (p. 144) qui répond vraisemblablement à la formule : $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{CN} \end{array}$ (B. 28, 2082; A. 287, 300). La constitution de la cyanamidrazone

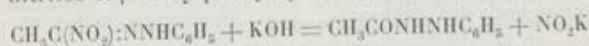
résulte de sa formation par action de la phénylhydrazine sur la cyanothiocarbamide $\text{NC} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$, la constitution de la diamidrazone résulte de sa formation par action de la phénylhydrazine sur la dithio-oxamide $\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \text{C} - \text{C} - \text{S} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ (v. l. I) et sur l'oxaldiamidoxime $\begin{array}{c} \text{HON} \\ \diagup \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{NOH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ (B. 26, 2385). La diamidrazone se forme également par dédoublement du diformazyle sous l'influence des réducteurs (p. 188).

Phénylhydrazidine pyruvique, acétylamidrazone $\text{CH}_3\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{N.NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$, F. 182°, réduction de la formazylméthylcétone à l'aide de sulfure d'ammonium (p. 188) (B. 26, 2783).

Formation de chaînes hétérocycliques à partir des hydrazines. — Les amidrazones se condensent avec les acides organiques ainsi qu'avec leurs anhydrides ou leurs chlorures en conduisant à des dérivés hétérocycliques du groupe du *triazol* (v. ce nom). L'acide nitreux réagit sur les amidrazones en les transformant en dérivés du groupe du *tétrazol* (v. ce nom). La cyanamidrazone traitée par l'anhydride acétique donne naissance au N-phényl-3-cyano-5-méthyltriazol; l'acide nitreux la transforme en N-phényl-3-cyanotétrazol :



B. Nitrohydrazones ou nitrazones. — Ce sont les dérivés nitrés correspondant aux amidrazones; ils se forment par action des sels de diazonium sur les sels alcalins des nitroparaffines primaires (t. I) et ont été étudiés antérieurement sous le nom de nitroazoparaffines (p. 161); les combinaisons libres doivent toutefois être vraisemblablement envisagées comme des hydrazones nitrées tandis que leurs sels métalliques dérivent de la forme tautomère de l'acide phénylazonitronique : $\text{RC} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{NOOH} \\ \diagdown \\ \text{N:NC}_6\text{H}_5 \end{array}$. Les alcalis les dédoublent facilement en nitrites et β -acydylphénylhydrazines (B. 34, 2626) :



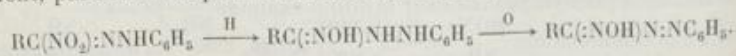
Un certain nombre de dérivés diazoïques polyhalogénés se combinent aux nitroparaffines primaires dans la proportion de 2 à 1 molécules en donnant naissance à des dérivés tétraoïques mixtes (B. 36, 3833).

Nitroformaldéhyde-phénylhydrazone $\text{CH}(\text{NO}_2):\text{N.NHC}_6\text{H}_5$; elle existe sous deux formes : α -F. 75°, β -F. 85° (B. 34, 2002); elle se combine au diazométhane en fournissant un éther O-méthylque instable $\text{HC}(\text{NO}_2):\text{N.NOCCH}_3:\text{N:NC}_6\text{H}_5$, F. 54°, à l'iode de méthyle en présence de méthylate de sodium en fournissant, par contre, un dérivé N-méthylé $\text{HC}(\text{NO}_2):\text{N.N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, F. 92°, qui se réduit en phénylméthylformhydrazidine $\text{CH}(\text{NH}_2):\text{N.N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, F. 101°, puis ultérieurement en méthylamine et en phénylméthylhydrazine asym. (B. 34, 574).

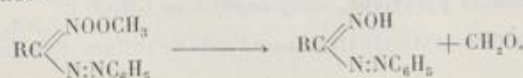
Nitroacétaldéhyde-phénylhydrazone $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2):\text{NNHC}_6\text{H}_5$, feuilletés jaunes, F. 142°; elle fournit par action du diazométhane l'éther O-méthylque $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOOCH}_3):\text{N:NC}_6\text{H}_5$, F. 68°.

C. Phénylhydrazoaldoximes et phénylazoaldoximes (nitrosazones).

Modes de formation : 1. Les nitrazones réduites par le sulfure d'ammonium alcoolique donnent naissance aux phénylhydrazoaldoximes qui s'oxydent facilement, par action du perchlorure de fer, en phénylazoaldoximes :



2. Les éthers O-méthylques des nitrazones (v. plus haut) se dédoublent intégralement sous l'influence de l'eau à l'ébullition en formaldéhyde et phénylazoaldoximes :



3. Les phénylhydrazones des aldéhydes, traitées par le nitrite d'amyle et l'alcoolate de sodium ou la pyridine, donnent vraisemblablement naissance dans une première phase de la réaction aux nitrosohydrazones (nitrosazones), composés très instables qui s'isomérisent très facilement en azoaldoximes (B. 35, 54, 108; 36, 53, 86, 347) :



Les arylhydrazones de l'acide glyoxylique perdent CO_2 sous l'influence de l'acide nitreux en donnant naissance aux phénylazoaldoximes (C. 1905 I, 1538).

Phénylhydrazoformaldoxime $HC(:NOH)NH.NHC_6H_5$, aiguilles blanches, F. 143°, action du sulfure d'ammonium alcoolique sur la nitroformaldéhyde-phénylhydrazone; elle s'oxyde, par action du perchlorure de fer, en phénylazoformaldoxime.

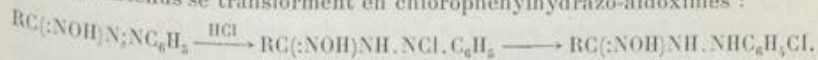
Phénylazoformaldoxime $HC(:NOH)N:NC_6H_5$, aiguilles jaune d'or, F. 94° (décomp.).

Phénylhydrazoacétaldoxime $CH_3C(:NOH)NH.NHC_6H_5$, F. 128°, à partir de la nitroacétaldéhyde-phénylhydrazone; elle s'oxyde en phénylazoacétaldoxime :

Phénylazoacétaldoxime $CH_3C(:NOH)N:NC_6H_5$, F. 118°; elle prend aussi naissance par action de l'eau à l'ébullition sur l'éther O-méthylque de la nitroacétaldéhyde-phénylhydrazone (v. plus haut), par action du nitrite d'amyle et de l'éthylate de sodium ou de la pyridine sur l'acétaldéhyde-phénylhydrazone ou le benzène-azoéthane (p. 161) ou enfin par action de la nitrosophénylhydrazine sur l'acétaldéhyde-ammoniac (B. 35, 1009). Son sel d'argent, traité par l'iodure de méthyle, donne naissance à l'éther O-méthylque $CH_3C(:NOCH_3)N:NC_6H_5$, huile, E. 13, 134°; le sel de Na, par contre, traité par l'iodure de méthyle fournit un éther N-méthylque, F. 96°; ce dernier éther se cyclise facilement, sous l'influence de l'alcoolate de sodium, en donnant naissance au *phénylméthyltriazol* :



Les phénylazoaldoximes fixent facilement une molécule d'acide chlorhydrique; par migration de l'atome de chlore dans le noyau benzénique, les produits obtenus se transforment en chlorophénylhydrazo-aldoximes :



D. Dérivés formazylés. — Ce sont généralement des composés bien cristallisés, fortement colorés, généralement en rouge; les acides sulfoniques correspondants sont de véritables matières colorantes (v. acides formazyl-benzène-sulfoniques, B. 33, 747). Ils prennent naissance 1. par action du diazobenzène sur les phénylhydrazones, de préférence en solution alcaline; 2. à partir de la phénylhydrazine et des phénylhydrazides, l'hydrazone-hydrazide qui se forme intermédiairement s'oxydant ensuite, sous l'influence de la phénylhydrazine, avec élimination de deux atomes d'hydrogène; 3. par action de la phénylhydrazine sur les chlorures de phénylhydrazides correspondant aux chlorures d'imides (B. 27, 320; 29, 1386).

Hydrure de formazyle $HC \begin{array}{l} \diagdown \text{N:NC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \text{N.NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$, F. 116°; on l'obtient par action de l'acétate de diazobenzène sur l'acide malonique, par fusion de l'acide for-

mazylcarbonique ou par action d'une solution de potasse dans l'alcool méthylique sur l'hydrure d'acétylformazyle $\text{CH}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5):\text{NN}(\text{COCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, qui prend lui-même naissance par acétylation de l'acide formazylcarbonique (*J. pr. Ch.* [2] 65, 131).

Méthylformazyle $\text{CH}_3\text{C}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5):\text{NNHC}_6\text{H}_5$, F. 121°, action des sels alcalins du diazobenzène sur l'acétaldéhyde-phénylhydrazone ou sur la phénylhydrazone de l'acide pyruvique (*J. pr. Ch.* [2] 64, 213; B. 36, 87.)

Formazylméthylcétone $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{N:NC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N:NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, F. 134°, action de l'acétone, de l'acide acétylacétique, de l'aldéhyde pyruvique et de la benzène-azoacétylacétone sur le diazobenzène (B. 25, 3214).

Acide formazylcarbonique $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{N:NC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N:NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, F. 158° (décomp.); on l'obtient par saponification du formazylcarbonate d'éthyle, F. 117°, qui se forme lui-même par action du chlorure de diazobenzène sur l'éther acétylacétique, l'éther oxalacétique ou l'éther acide phénylhydrazone-mésoxalique (*J. pr. Ch.* [2] 65, 123).

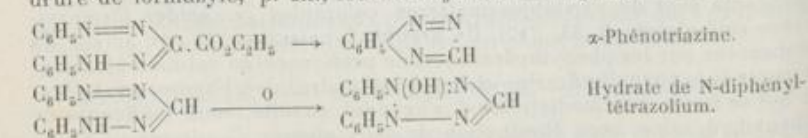
Diformazyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}\begin{matrix} \diagup \text{C}\cdot\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{N:NC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N:NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix} \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{N} \end{matrix}$, F. 226°, feuilletts brillants brun vert; il se forme par action d'acide lévulique, d'acide hydrochléridonique ou acétone-diacétique et d'osazone dioxytartrique sur le diazobenzène.

Acide formazylacrylique $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{N:NC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N:NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, F. 129° (décomp.); il se forme par action de l'acétate de diazobenzène sur l'acide glutaconique (B. 40, 4927).

Formazylazobenzène, phénylazofmazyle $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N})_2\text{C}=\text{N}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$, F. 162°, action de l'acide formazylcarbonique, de la phénylhydrazone de l'acide glyoxylique ou de l'acétaldéhyde sur le diazobenzène en solution alcaline (*J. pr. Ch.* [2] 64, 199). Le sel alcalin du diazobenzène réagit sur l'acide pyruvique en donnant d'abord naissance à l'acide formazylglyoxalique $\text{COOH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5):\text{N}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$, F. 166°, qui se dédouble, par action plus profonde du diazobenzène, en acide oxalique et phénylazofmazyle (*J. pr. Ch.* [2] 64, 204).

Nitroformazyle $\text{NO}_2\text{C}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5):\text{NNHC}_6\text{H}_5$, F. 133°, action du nitrométhane sodé sur le nitrate de diazobenzène; il peut être considéré à la fois comme un dérivé formazylé ou nitrazonique (B. 27, 156; comp. B. 33, 2043).

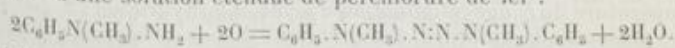
Formation de chaînes hétérocycliques à partir des dérivés formazylés. — Les dérivés formazylés soumis à l'action des acides forts perdent une molécule d'aniline en conduisant à des dérivés de la phénotriazine: l'éther formazylcarbonique fournit l' α -phénotriazine (v. ce nom). Les dérivés formazylés donnent naissance par oxydation à des dérivés tétrazolium: l'hydrure de formazyle, p. ex., fournit l'hydrate de N-diphényltétrazolium:



16. Phénylnitrosohydrazine $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\begin{matrix} \diagup \text{NO} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{matrix}$ ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHNO}$, flocons cristallins jaune brun qui se transforment facilement en diazobenzène-imide (p. 157) (A. 190, 89); elle se forme par action de l'acide nitreux sur la phénylhydrazine; un excès d'acide nitreux oxyde la phénylhydrazine en nitrate de

diazobenzène (C. 1897 I, 381; B. 33, 1718). La phénylnitrosohydrazine dissoute dans les dissolvants indifférents et soumise à l'action de la chaleur se décompose en oxyde nitreux et aniline (B. 41, 2809). Les agents de réduction la dédoublent avec régénération de phénylhydrazine; les dérivés nitrosés des alcoylphénylhydrazines donnent lieu à une réaction analogue: la **nitroso-2,2-diéthylphénylhydrazine** $C_6H_5N(C_2H_5)N(C_2H_5)NO$ se dédouble en éthylaniline et éthylhydrazine (B. 36, 262). Par contre, la **nitrosoformylphénylhydrazine** $C_6H_5N(NO)NHCHO$, F. 83° (décomp.) et la **nitrosoacétylphénylhydrazine** $C_6H_5N(NO)NHCOCH_3$, F. 63° (décomp.) fournissent, par réduction à l'aide d'amalgamé de sodium et d'alcool, des dérivés du **phényltriazane** hypothétique $C_6H_5N(NH_2)_2$ qui ont pu être isolés sous forme de leurs dérivés benzylidéniques: **benzylidèneformylphényltriazane** $C_6H_5N(N:CHC_6H_5)NHCHO$, F. 183° (décomp.) et **benzylidène-acétylphényltriazane** $C_6H_5N(N:CHC_6H_5)NHCOCH_3$, F. 163° (décomp.) (B. 35, 1900). **Nitrosophénylsemicarbazide** $C_6H_5N(NO)NHCONH_2$, F. 127° (décomp.), action de NO_2Na et de l'acide acétique sur la phénylsemicarbazide; elle se décompose peu à peu, même à température ordinaire et plus rapidement à chaud, avec formation de phénylazocarbamide (p. 144); sous l'influence de la potasse aqueuse à l'ébullition, elle donne naissance à la diazobenzène-imide (B. 28, 1925).

17a. Tétrazones, tétrazènes; elles dérivent de l'hydrure d'azote hypothétique $NH_2-N=N-NH_2$ et se forment par oxydation des alcoylphénylhydrazines ou des diphenylhydrazines asym. à l'aide de HgO en solution alcoolique ou étherée ou d'une solution étendue de perchlorure de fer:



Les tétrazones sont des composés solides qui se décomposent par fusion ou par ébullition avec les acides étendus. **Diméthylidiphényltétrazone** $C_6H_5.N(CH_3).N:N.N(CH_3).C_6H_5$, F. 133°. **Diéthylidiphényltétrazone**, F. 108° (A. 252, 281). **Tétraphényltétrazone** $(C_6H_5)_2N.N_2.N(C_6H_5)_2$, F. 123°, à partir de la diphenylhydrazine asym.; **p-tétratolyltétrazone** $(CH_3C_6H_4)_2N.N_2.N(C_6H_4CH_3)_2$, aiguilles jaune vif, F. 134° (décomp.), action de $KMnO_4$ sur la p-tolylhydrazine asym. en milieu acétonique. Les tétrazones quaternaires en solution dans les dissolvants indifférents soumises à l'action de la chaleur se dédoublent en azote et tétra-arylhydrazines. Elles se dissolvent dans les acides concentrés en bleu intense, avec dégagement d'azote, en donnant naissance aux mêmes produits de transformation qui se forment à partir des tétra-arylhydrazines correspondantes (v. p. 171) (B. 44, 3502).

17b. Hydrotétrazones, tétrazanes; elles dérivent de l'hydrure d'azote hypothétique $NH_2.NH.NH.NH_2$ et s'obtiennent par oxydation des phénylhydrazones des aldéhydes, à l'aide de HgO et de nitrite d'amyle (B. 26, R. 55; 27, 2920); c'est ainsi, par exemple, que la benzylidène-phénylhydrazone conduit à la combinaison $C_6H_5.CH:N.NC_6H_5$, **dibenzylidenediphényldihydrotétrazone**, F. 190°; sous l'influence d'autres agents d'oxydation, par exemple de l'oxygène atmosphérique en milieu alcalin, les aldéhydrazones s'oxydent en osazones de dicétones, par exemple la benzylidène-hydrazone fournit la benzile-osazone (A. 305, 165). Sur un troisième genre d'oxydation en **déhydrobenzylidènephénylhydrazone** $C_6H_5.C:N:NHC_6H_5$, F. 207°, v. C. 1897 II, 899; B. 34, 528, etc...

18. Dérivés diazohydrazoïques ou buzyléniques. — **Hippurylphénylbuzylène** $C_6H_5N=N-NH-NHCO.CH_2NHCOC_6H_5$, F. 84°; c'est un dérivé hippurique

de l'hydrure d'azote encore inconnu, le *buzylène* $\text{NH}=\text{N}-\text{NH}-\text{NH}_2$ (B. 26, 1268). Il se forme par action du sulfate de diazobenzène sur l'hippurylhydrazine. Au même hydrure d'azote se rattache la *benzènediazophénylhydrazine*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{NH}_2$, F. 71° (décomp.) que l'on obtient 1. par action du diazobenzène sur la phénylhydrazine; 2. par oxydation de la phénylhydrazine à l'aide d'une solution d'iode (J. pr. Ch. [2] 66, 336). On obtient, à l'aide de la première méthode, toute une série de dérivés substitués dans le noyau. De la même manière que les hydrazines asym. donnent naissance aux tétrazones (v. plus haut), les diazophénylhydrazines fournissent, par oxydation permanganique, des composés renfermant une chaîne de 8 atomes d'azote.

19. **Octazones.** — **Bisdiazobenzène-diphényltétrazone**, *tétraphényloctazone* $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}:\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}:\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$, F. 51°; **bisbromodiazobenzènediphényltétrazone**, F. 60°. Ces substances sont très instables et explosent facilement (B. 33, 2741).

4. Dérivés organiques aromatiques du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, du bismuth, du bore, du silicium et de l'étain (v. t. I).

Aux dérivés aromatiques de l'azote se rattachent les dérivés phényles du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, du bismuth, du bore, du silicium et de l'étain. On utilise à la préparation de ces composés, en première ligne les chlorures correspondant à ces éléments que l'on traite 1. par le benzène à la température du rouge (élimination d'acide chlorhydrique); 2. par le benzène en présence de chlorure d'aluminium; 3. par le mercure-diphényle; 4. par le bromure de phénylmagnésium (B. 37, 4620); 5. par le chloro- ou le bromo-benzène en présence de sodium. Ils prennent également naissance 6. par action des dérivés halogénés du benzène et des métaux alcalins sur les alliages de ces différents éléments.

Toute une série de dérivés aromatiques de l'arsenic ont acquis depuis quelques années une importance considérable par suite de l'action destructrice qu'ils exercent sur les trypanosomes et grâce aussi à leur toxicité relativement faible qui permet de les utiliser comme médicaments au traitement des maladies dues aux protozoaires. Il résulte des essais effectués dans ce sens que les combinaisons renfermant l'arsenic trivalent jouissent d'une activité plus considérable que les combinaisons qui renferment l'arsenic pentavalent, et qui correspondent à l'acide cacodylique (t. I) (B. 42, 17). Le sel monosodique de l'acide p-aminophénylarsinique (p. 192) est utilisé sous le nom d'*atozyle* au traitement de la maladie du sommeil; le diaminodioxarsénobenzène (p. 192) est utilisé sous forme de chlorhydrate au traitement de la syphilis et désigné sous le nom de *salvarsan* (« 606 » de P. Ehrlich-Bata).

Dérivés phényliques du phosphore. En 1876, Michaëlis, en préparant le chlorure de phosphényle (v. plus loin), matière première utilisée à la préparation des dérivés phosphényliques, parvint à résoudre les difficultés expérimentales qui s'opposaient à la combinaison du reste phényle avec le phosphore (A. 181, 265; 293, 193, 325; 294, 1). Un certain nombre de dérivés phosphényliques possèdent une constitution analogue à celle des combinaisons azolées aromatiques connues et ils ont reçu des noms rappelant cette parenté :

| | | | |
|---------------|--|---|-------------------|
| Aniline. | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ | Phénylphosphine. |
| Nitrobenzène. | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2$ | Phosphinobenzène. |
| Azobenzène. | $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{P}:\text{PC}_6\text{H}_5$ | Phosphobenzène. |

Phénylphosphine, *phosphaniline* $C_6H_5PH_2$, E. 460°; elle se forme par action d'acide iodhydrique, puis d'alcool sur le chlorure de phosphényle. C'est un liquide à odeur repoussante s'oxydant à l'air en **oxyde de phénylphosphine**, *oxyde de phosphényle* $C_6H_5PH_2O$, masse cristalline soluble dans l'eau. La phénylphosphine se combine à HI en fournissant l'**iodure de phénylphosphonium** $C_6H_5PH_2I$, que l'eau dédouble en régénérant la phénylphosphine.

Dichlorure de phénylphosphine, *chlorure de phosphényle* $C_6H_5PCl_2$, E. 225°, D₂₀ 1,319, liquide fortement réfringent, fumant à l'air. On l'obtient 1. en faisant passer un mélange de C_6H_6 et de PCl_3 dans des tubes chauffés au rouge (A. 181, 280); en chauffant 2. le mercure-diphényle avec PCl_3 , 3. le benzène avec PCl_3 en présence de chlorure d'aluminium. Cette dernière réaction permet également d'introduire le reste chlorophosphine dans la molécule de la *diméthylaniline* (B. 21, 1497) et des *éthers oxydes phénoliques* (B. 27, 2559). Le chlorure de phosphényle se combine au chlore, à l'oxygène et au soufre en donnant naissance au **tétrachlorure de phénylphosphine**, *tétrachlorure de phosphényle* $C_6H_5PCl_4$, F. 73°, **oxychlorure de phénylphosphine**, *oxychlorure de phosphényle* $C_6H_5PCl_3O$, E. 258° et **sulfochlorure de phénylphosphine**, E. 205°. Le chlorure de phosphényle se transforme, par action de l'eau, en **acide phénylphosphinique**, *acide phosphényleux* $C_6H_5PHO.OH$, F. 70°; le tétrachlorure de phosphényle fournit, dans les mêmes conditions, l'**acide phénylphosphonique** *acide phosphénylique* $C_6H_5PO(OH)_2$, F. 150°. **Dichlorure de p-tolylphosphine** $CH_3[4]C_6H_4[1]PCl_2$; il fournit un tétrachlorure qui, par action de l'aniline, donne naissance au **chlorure de tolyltrianilinophosphonium** $(CH_3[4]C_6H_4[1]P[NHC_6H_5])_3Cl$, F. 245°; ce dernier composé, traité par la soude caustique, fournit l'hydrate correspondant $CH_3C_6H_4P[NHC_6H_5]_3OH$, F. 240° (B. 28, 2214).

Phosphinobenzène, *anhydride phénylphosphonique*, *anhydride phosphénylique* $C_6H_5PO_2$, F. 400°, action de l'acide phénylphosphinique sur l'oxychlorure de phosphényle (B. 25, 1747). **Phosphobenzène** $C_6H_5P:PC_6H_5$, F. 150°, action du dichlorure de phénylphosphine sur la phénylphosphine (B. 10, 812).

Chlorure de diphénylphosphine $(C_6H_5)_2PCl$, E. 320°; on l'obtient à partir du chlorure de phosphényle par simple action de la chaleur à 280° ou, en présence du mercure-diphényle, à 220° (B. 21, 1505). Il se combine au phénol en donnant la **phénoxy-diphénylphosphine** $(C_6H_5)_2POC_6H_5$, E. 265-270° (B. 18, 2118); par action de la soude étendue, il donne naissance à la **diphénylphosphine** $(C_6H_5)_2PH$, E. 280° et à l'**acide diphénylphosphinique** $(C_6H_5)_2POOH$, F. 190° (B. 15, 801).

Triphénylphosphine $(C_6H_5)_3P$, F. 75°, E. vers 360°; elle se forme par action du chlorure de phosphényle ou du trichlorure de phosphore sur le bromobenzène en présence de sodium (B. 18, R. 562) ou par action du bromure de phénylmagnésium sur le trichlorure de phosphore (B. 37, 4621). Elle se combine aux dérivés halogénés alcooliques en donnant naissance à des sels de phosphonium quaternaires; les cétones α -halogénées, par exemple la chloracétone CH_3COCH_2Cl , réagissent en conduisant à des combinaisons qui se transforment

facilement en *phosphocétobétaïnes*, par exemple $(C_6H_5)_3P \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown O \end{matrix} \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$ (B. 32,

1566). La triphénylphosphine fixe le brome en donnant le **dibromure de triphénylphosphine** $(C_6H_5)_3PBr_2$ qui, sous l'influence de la soude caustique à l'ébullition, se transforme en **hydrate d'oxyde de triphénylphosphine** $(C_6H_5)_3P(OH)_2$; ce dernier composé se déshydrate à 400° en **oxyde de triphénylphosphine** $(C_6H_5)_3PO$, F. 156°, E. au-dessus de 360°, que l'on obtient également par action de $POCl_3$ sur C_6H_5MgBr (C. 1904 II, 1638).

L'oxyde de triphénylphosphine $(C_6H_5)_3PO$ est isomère de la phénoxydiphénylphosphine $(C_6H_5)_2POC_6H_5$ (v. plus haut); les deux combinaisons, comme

l'indique la détermination de leurs tensions de vapeur sous pression réduite (l. l) sont des monomères. Le phosphore de l'oxyde de triphénylphosphine est, par suite, pentavalent; il est, au contraire, trivalent dans la phénoxy-diphénylphosphine (Michaëlis et La Coste, B. 18, 2118).

Dérivés phénylés de l'arsenic. — Des réactions analogues à celles qui permettent d'obtenir les dérivés phénylés de substitution du chlorure de phosphore ont conduit successivement aux composés suivants: dichlorure de phénylarsine $C_6H_5AsCl_2$, chlorure de diphenylarsine $(C_6H_5)_2AsCl$; triphénylarsine $(C_6H_5)_3As$, acide phénylarsinique $C_6H_5AsO(OH)_2$, acide diphenylarsinique $(C_6H_5)_2AsOOH$, arsénobenzène $C_6H_5As:AsC_6H_5$ (A. 201, 194; 207, 195; 270, 139; 321, 141; B. 19, 1031; 25, 1521; 27, 263).

Acide p-aminophénylarsinique, acide arsénique, $NH_2C_6H_4AsO(OH)_2$, aiguilles blanches brillantes, F. au-dessus de 200° ; il se forme à côté de l'acide p₂-diaminodiphénylarsinique $(NH_2C_6H_4)_2AsOOH$, F. 232° , lorsqu'on chauffe l'arséniate d'aniline à $190-200^\circ$ (B. 41, 2367). Réduit par H et SO_2 , l'acide aminophénylarsinique se transforme en oxyde de p-aminophénylarsine $NH_2C_6H_4AsO$, $2H_2O$; réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il fournit le p₂-diaminoarsénobenzène coloré en jaune $NH_2C_6H_4As:AsC_6H_4NH_2$, F. 440° (C. 1909 I, 963).

L'acide arsénique fournit par l'intermédiaire de son dérivé diazoïque l'acide p-oxyphénylarsinique $HO(C_6H_4)As(OH)_2$, F. 174° , que l'on obtient, d'autre part, directement en chauffant le phénol avec l'acide arsénique (C. 1909 I, 807). Ce dernier composé, soumis successivement à l'action des agents de nitration et de réduction, donne naissance à l'acide m-amino-p-oxyphénylarsinique $HO(NH_2)C_6H_3AsO(OH)_2$, puis au m,m-diamino-p,p-dioxyarsénobenzène $HO(NH_2)C_6H_3As:AsC_6H_3(NH_2)OH$, dont le chlorhydrate constitue le *salvarsan* (ou 606) cité antérieurement. Acides aminophénylarsiniques homologues et produits de transformation, v. B. 41, 3859.

Triphénylstibine $(C_6H_5)_3Sb$, F. 48° , action de $SbCl_3$ sur C_6H_5MgBr (B. 37, 4621) ou action du sodium sur un mélange de chlorobenzène et de chlorure d'antimoine en milieu benzénique (A. 233, 43); par action du chlorure d'antimoine à chaud en milieu xylénique, la triphénylstibine se transforme en chlorure de phénylstibine, F. 58° , E. 290° , susceptible de donner lui-même naissance à l'oxyde, au sulfure et au tétrachlorure de phénylstibine et enfin à l'acide phénylstibique $C_6H_5SbO(OH)_2$ (B. 31, 2910). Sulfure de triphénylstibine $(C_6H_5)_3SbS$, F. 120° , action de $(NH_4)_2S$ alcoolique sur le bromure de triphénylstibine (B. 41, 2762).

Bismuth-triphényle $(C_6H_5)_3Bi$, F. 78° , action du bismuth sodé sur le bromobenzène (A. 251, 324; B. 37, 4622). Iodure de bismuth-diphényle $(C_6H_5)_2BiI$, F. 133° (B. 30, 2843).

Dérivés phénylés du bore. — Par action du mercure-diphényle sur le chlorure de bore, on obtient le chlorure de bore-phényle, $C_6H_5BCl_2$, F. 0° , E. 175° , et le chlorure de bore-diphényle $(C_6H_5)_2BCl$, E. 274° ; bromure de bore-phényle $C_6H_5BBr_2$, F. 33° , E. 100° ; bromure de bore-diphényle $(C_6H_5)_2BBr$, F. 25° (B. 27, 244; A. 315, 29).

Dérivés phénylés du silicium. — Chlorure de phénylsilicium $C_6H_5SiCl_3$, E. 197° ; il se forme par action du tétrachlorure de silicium sur le mercure-diphényle (Ladenburg, A. 173, 151) ou sur le bromure de phénylmagnésium. L'eau le transforme en acide silicobenzoïque C_6H_5SiOOH , F. 92° , l'alcool en éther orthosilicobenzoïque $C_6H_5Si(OC_2H_5)_2$, E. 137° , que l'on peut également obtenir

par action de C_6H_5MgBr sur l'éther orthosilicique (B. 41, 2946). **Phényltriéthylsilicium** $C_6H_5Si(C_2H_5)_3$, liquide, E. 230°; il se forme par action du zinc-éthyle sur le chlorure de phénylsilicium. **Triphénylméthylsilicium** $(C_6H_5)_3SiCH_3$, F. 67° et **triphényléthylsilicium** $(C_6H_5)_3SiC_2H_5$, F. 76°; ils prennent respectivement naissance par action des iodures de méthyl- et d'éthyl-magnésium sur le chlorure de triphénylsilicium $(C_6H_5)_3SiCl$, F. 111° (C. 1908 I, 1266). Les dérivés substitués mixtes du silicium renfermant quatre radicaux différents, comme par exemple le **phénylméthyléthylpropylsilicium** $C_6H_5SiCH_3(C_2H_5)(C_3H_7)$, liquide, E. 234°, se forment par action successive des bromures de phényl-, méthyl-, éthyl- et propyl-magnésium sur le chlorure de silicium (C. 1907 I, 1192). Dérivés du silicium optiquement actifs, v. C. 1908 I, 1688; 1909 I, 360; 1910 I, 2083.

Triphénylsilicane $(C_6H_5)_3SiH$, F. 203° (B. 40, 2278). **Silicium-tétraphényle** $(C_6H_5)_4Si$, F. 228°, E. au-dessus de 300°; on l'obtient par action du sodium sur une solution étherée de chlorure de silicium et de chlorobenzène (B. 19, 1012). Chauffé avec le brome, il fournit le **bromure de triphénylsilicium** $(C_6H_5)_3SiBr$, F. 120°, qui se transforme, par action d'une solution de potasse à l'ébullition, en **triphénylsilicol** $(C_6H_5)_3SiOH$, F. 155° (C. 1899 II, 257; 1901 I, 999; B. 40, 2275). **Diphénylsilicol** $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$, F. 139°; il se transforme par fusion en **diphénylsilicone** trimoléculaire $[(C_6H_5)_2SiO]_3$, F. 110° (C. 1904 I, 1257).

Dérivés phénylés de l'étain. — En traitant le chlorure d'étain par le mercure-diphényle, on obtient le **chlorure d'étain-diphényle** $(C_6H_5)_2SnCl_2$, F. 42° (A. 194, 145; 282, 328).

Étain-tétraphényle $(C_6H_5)_4Sn$, F. 226°, E. au-dessus de 420°, action de l'étain sodé sur le bromobenzène (B. 22, 2917) ou action du tétrachlorure d'étain sur le bromure de phénylmagnésium (B. 37, 321).

5. Dérivés organométalliques phénylés.

On connaît des combinaisons résultant de la soudure du groupement phényle sur des atomes de magnésium, de mercure et de plomb.

Magnésium-diphényle $(C_6H_5)_2Mg$, poudre légère blanc jaune, facilement soluble dans un mélange de benzène et d'éther. On l'obtient en chauffant le mercure-diphényle avec de la poudre de magnésium et une petite quantité d'éther acétique à 180-185° (A. 282, 320); il s'enflamme à l'air et l'eau le décompose violemment avec formation de $Mg(OH)_2$ et benzène.

Dérivés organomagnésiens mixtes aromatiques. — Le bromure de phénylmagnésium C_6H_5MgBr , l'iodure de phénylmagnésium C_6H_5MgI et les dérivés organo-métalliques mixtes du magnésium homologues se préparent par action du magnésium sur les solutions étherées des bromo- et iodobenzènes. Ces dérivés jouissent de la même activité que les dérivés correspondants acycliques du magnésium et trouvent un emploi analogue dans la synthèse organique: 1. Ils fixent CO_2 en fournissant des sels d'acides aromatiques, par exemple C_6H_5COOH . 2. Ils se combinent à COS en conduisant aux thioacides tels que C_6H_5COSH en même temps qu'à des triphénylcarbinols $(C_6H_5)_3COH$. 3. Par action de CS_2 , ils donnent naissance aux dithioacides, par exemple C_6H_5CSSH . 4. Le triphénylcarbinol se forme par condensation de C_6H_5MgBr avec l'oxychlorure de carbone et l'éther benzoïque. Ils se combinent 5. aux sénévoles (p. 121) en conduisant à des thioanilides CH_3CSNH_2 ; 6. aux carbylamines en donnant naissance à des alcoyl-aldéhyde-imines C_6H_5

$\text{CH}=\text{NCH}_3$; 7. à la diazobenzène-imide $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ (p. 157) en fournissant le diazoaminobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$. 8. Par action du chlorure de nitrosyle sur le bromure de phénylmagnésium, on obtient le nitrosobenzène. 9. Les dérivés organomagnésiens aromatiques se combinent au soufre et au sélénium en fournissant des thiophénols et des sélénophénols $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeH}$. 10. L'iode les transforme en iodobenzène et MgBrI , etc... (C. 1901 I, 1357; 1903 I, 568, 1403; 1909 II, 1349; B. 35, 2692; 36, 587, 910, 1007, 1588, 2116; 37, 875; 39, 3219) (1).

Mercure-diphényle $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$, F. 120° ; il se forme par action d'amalgame de sodium liquide sur une solution benzénique de bromobenzène (Otto et Dreher, A. 154, 93); l'addition d'éther acétique facilite la réaction. On l'obtient, en outre, par action de HgCl_2 ou de HgCl sur le bromure de phénylmagnésium (B. 37, 1127). Il cristallise en prismes rhombiques incolores et est sublimable. Il se colore à la lumière en jaune, se dissout facilement dans le benzène et le sulfure de carbone, difficilement dans l'éther et l'alcool; il est insoluble dans l'eau. Par distillation, il se décompose en majeure partie en diphényle, benzène et mercure. Par action de sodium sur le mercure-diphényle en solution benzénique, on obtient de l'amalgame de sodium et le **sodium-phényle** $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$, composé doué d'une extrême activité (C. 1903 II, 195). Les acides dédoublent le mercure-diphényle en le transformant en benzène et sels de mercure. Par action des halogènes, on obtient des dérivés halogénés tels que le **chlorure de mercure-phényle** $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$, F. 250° , le **bromure de mercure-phényle** $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr}$, F. 275° , l'**iodure de mercure-phényle** $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgI}$, F. 265° . **Hydrate de mercure-phényle** $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOH}$, action d'oxyde d'argent et d'alcool sur le chlorure correspondant (J. pr. Ch. [2] 4, 186).

Acétate de mercure-phényle $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3$; il se forme aussi directement en chauffant le benzène avec l'acétate de mercure à $110-120^\circ$. De la même manière, l'atome de mercure peut, dans d'autres combinaisons aromatiques telles que les nitrobenzènes, les anilines, les phénols, l'acide benzoïque, etc... se substituer à la place d'atomes d'hydrogène du noyau cyclique; aussi bien que la chloration, la nitration et la sulfonation, la « mercuration » peut être considérée comme une réaction générale dans la série cyclique. Le mercure dans ces composés est uni au noyau avec une certaine solidité. On peut, en effectuant la réaction d'une manière plus énergique, parvenir à remplacer plusieurs atomes d'hydrogène par le mercure et à préparer des combinaisons telles que $\text{C}_6\text{H}_3(\text{HgO} \cdot \text{COCH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{HgO} \cdot \text{COCH}_3)_3$, $\text{C}_6\text{H}(\text{HgO} \cdot \text{COCH}_3)_5$ (B. 35, 2032, 2853; C. 1899 I, 734; 1900 I, 1097).

Mercure-diaryles, v. A. 173, 162; B. 14, 2112; 17, 2374; 20, 1719; 22, 1220, etc...

Plomb-tétraphényle, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$, F. 224° , action du plomb-sodium sur le bromobenzène au sein de l'éther acétique (B. 20, 3331) ou du chlorure de plomb sur le bromure de phénylmagnésium (B. 37, 1126).

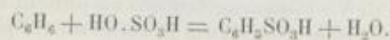
6. Acides sulfoniques.

L'extrême facilité avec laquelle les carbures cycliques se transforment en acides sulfoniques correspondants les différencie très nettement des combinaisons acycliques au même titre que leur transformation en déri-

¹ Julius Schmidt. *Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zur Synthesen*, I et II, Stuttgart, 1905 et 1908.

vés nitrés. On donne à l'opération qui permet d'introduire un groupement sulfoné dans le noyau cyclique le nom de *sulfonation*.

Modes de formation. — 1. Les acides sulfoniques correspondant aux carbures benzéniques et, en général, aux combinaisons aromatiques se préparent très facilement par action directe de l'acide sulfurique concentré ou fumant à température ordinaire ou à chaud sur ces composés. On parvient par ce procédé à introduire trois groupements sulfonés dans le noyau benzénique :



2. Par action de l'acide chlorosulfonique $ClSO_2OH$ en excès, on obtient principalement, si l'on a soin de se maintenir à basse température, des chlorures d'acides sulfoniques (B. 12, 1848; 22, R. 739; 28, 2172; 42, 2057). Il se forme également dans cette réaction comme produits accessoires des sulfones (p. 204).

3. Action d'une solution d'acide sulfureux à l'ébullition sur les dérivés diazoaminés (p. 155).

4. Oxydation des thiophénols (p. 233), réaction qui permet d'établir que l'atome de soufre du groupe sulfoné est directement uni au noyau aromatique (mercaptans, t. I).

5. Oxydation des acides sulfoniques (p. 202).

Propriétés physiques et chimiques. — Un grand nombre d'acides sulfoniques aromatiques sont très solubles dans l'eau et cristallisent difficilement. On peut, par addition de chlorure de sodium, les séparer de leurs solutions aqueuses sous forme de leurs sels de sodium. (B. 28, 91). Un certain nombre d'acides sulfoniques peuvent être distillés sans décomposition dans le vide de Crooks (B. 33, 3207).

Les acides sulfoniques, par suite de leur solubilité et de la facilité avec laquelle on les prépare, sont employés industriellement pour transformer en dérivés solubles les matières colorantes aromatiques insolubles dans l'eau.

1. Les chlorures d'acides sulfoniques s'obtiennent soit par action de PCl_5 sur les acides libres, soit par action de $POCl_3$ et PCl_5 sur leurs sels alcalins; ces chlorures conduisent, comme dans le cas des acides *alcylsulfoniques*, aux amides, éthers sels, etc... correspondants (t. I). Les éthers des acides sulfoniques traités par l'alcool à 140-150° donnent naissance à des éthers-oxydes (t. I). Chauffés avec les phénols et les amines, les groupements *alcyles* des éthers sulfoniques se fixent facilement sur la molécule de ces composés: les acides sulfoniques constituent donc de véritables agents d'*alcylation* (A. 327, 120). Les amides des acides sulfoniques, composés stables et bien cristallisés, sont fréquemment utilisées à la caractérisation des acides sulfoniques.

2. Les acides libres soumis à la distillation sèche donnent naissance à des hydrocarbures et à des sulfones.

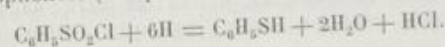
Ce dédoublement s'effectue plus facilement et plus complètement encore lorsqu'on fait agir l'acide chlorhydrique à 150-180°; on peut également soumettre à la distillation soit le sel d'ammonium de l'acide sulfonique, soit un mélange du sel de plomb et de chlorure d'ammonium (B. 16, 1468). La manière la plus simple d'effectuer ce dédoublement consiste à diriger un courant de vapeur d'eau surechauffée dans l'acide sulfonique sec ou dans une solution dans l'acide sulfurique concentré (p. 61) (B. 19, 92).

3. Le groupement SO_2Cl des chlorures d'acides sulfoniques peut être substitué par un atome de chlore sous l'influence de PCl_5 . Le chlore ou le brome libre peuvent également, dans le cas de certains acides sulfoniques, remplacer le groupement sulfonique (B. 16, 617).

4. Le groupement sulfoné d'un certain nombre d'acides sulfoniques peut être substitué par le groupement NO_2 sous l'influence de l'acide nitrique concentré.

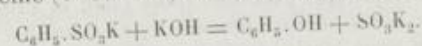
5. Les acides sulfoniques des carbures benzéniques homologues, surtout sous forme d'amides, fournissent par oxydation des acides aromatiques sulfonés. Par oxydation de l'*o*-toluènesulfamide, on obtient la *sulfamide* de l'acide *o*-sulfobenzéïque ou *saccharine*, produit qui possède une importance industrielle considérable (v. ce nom).

6. Les chlorures des acides sulfoniques aromatiques se transforment par réduction en thiophénols (comp. C. 1900 I, 252; 1907 II, 397) :

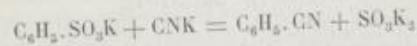


Cette réaction, de même que celle qui transforme les thiophénols en acides sulfoniques, établit que le soufre, dans les acides sulfoniques, est directement fixé sur le noyau benzénique.

7. Sous l'influence des solutions aqueuses d'alcalis à l'ébullition, les acides sulfoniques restent inaltérés. Par fusion avec les alcalis, au contraire, ils fournissent des phénols. réaction utilisée à la fabrication industrielle de la résorcine (v. ce nom) et d'autres phénols :



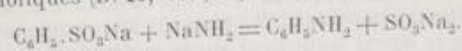
8. Par distillation en présence de cyanure de potassium, ils fournissent des nitriles :



qui se saponifient facilement en acides correspondants.

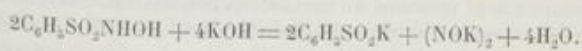
9. Par fusion avec le formiate de sodium, les sels alcalins des acides sulfoniques donnent également naissance aux sels de sodium des acides monobasiques.

10. Les acides sulfoniques fondus avec l'amidure de sodium fournissent des amines phénoliques (B. 19, 903; 39, 3014) :



Acides monosulfoniques. — **Acide benzènesulfonique** $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, F. 60°, E. 135-137°, il est extraordinairement soluble dans l'eau et cristallise de sa solution aqueuse en tables hydratées. **Sel de baryum** $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3]_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, feuilletés nacrés peu solubles dans l'alcool. **Chlorure** $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$, F. 14,5°, E. 120°, D. 1,378 (B. 25, 2257; C. 1900 I, 252). Sous l'influence de l'eau à l'ébullition, il se transforme peu à peu en acide. **Ether méthylique**, E. 154° (C. 1903 I, 396). **Ether éthylique**, E. 156°, action de l'alcool éthylique sur le chlorure; il se décompose lorsqu'on le chauffe avec l'alcool éthylique à 150° en acide benzène-sulfonique et oxyde d'éthyle (L. I). **Amide** $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$, F. 150°. **Anilide benzènesulfanilide** $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, F. 110°. Les benzènesulfamides des bases primaires sont généralement solubles dans les alcalis; la manière dont les amines se comportent vis-à-vis du chlorure d'acide benzènesulfonique

permet de déterminer le degré de leur fonction (comp. B. 33, 477; 38, 906). L'acide sulfurique concentré dédouble les benzène-sulfonamides en leurs composants (A. 367, 157). **Dibenzènesulfimide** $(C_6H_5SO_2)_2NH$, action du chlorure benzène-sulfonique sur la benzène-sulfamide sodée (C. 1901 II, 1485). **Dichloramide** $C_6H_5SO_2NCl_2$, F. 76°, action de l'hypochlorite de sodium sur la benzène-sulfamide. HCl et HI régénèrent la benzènesulfamide avec élimination de chlore et d'iode. Les alcalis réagissent à froid en conduisant aux sels correspondants de la benzène-sulfomonochloramide dans lesquels l'alcali est vraisemblablement uni à l'oxygène : $C_6H_5SO(OK)NCl$ (C. 1903 I, 1010). **Nitramide** $C_6H_5SO_2NHNO_2$, action de l'acide sulfonitrique sur la benzènesulfamide, elle se dédouble à 100° en acide benzène-sulfonique et oxyde azoteux. **Sel de potassium** $C_6H_5SO_2NK.NO_2$, F. 275°; l'acide acétique et la poudre de zinc le réduisent en benzènesulfonehydrazide $C_6H_5SO_2NHNH_2$, F. 105° (décomp.) qui se forme également par action de l'hydrate d'hydrazine sur le chlorure d'acide benzènesulfonique. **Phénylhydrazide**, *phénylbenzènesulfazide*, v. p. 178. **Dibenzènesulfonehydrazide** $(C_6H_5SO_2NH)_2$, F. 228°. **Azide** $C_6H_5SO_2N_3$, huile; l'eau ou l'alcool à l'ébullition la laissent inaltérée au contraire de ce qui a lieu pour les azides des acides monobasiques (*J. pr. Ch.* [2] 58, 160). Par action de l'acide nitreux, la sulfamide fournit la **dibenzènesulfonehydroxylamine** $(C_6H_5SO_2)_2NOH$, que l'on obtient également par action du nitrite de sodium sur l'acide benzènesulfonique; par action du chlorure de diazobenzène, elle donne naissance à la **benzènesulfodiazobenzène-amide** $C_6H_5SO_2NH-N=N.C_6H_5$, F. 101° (B. 27, 598). **Acide benzène-sulhydroxamique** $C_6H_5SO_2.NHOH$, F. 126°, action de l'hydroxylamine sur le chlorure benzènesulfonique; il se dédouble par action des alcalis en acide benzène-sulfonique et acide hyponitrique (B. 29, 1539, 2324) :



L'acide benzènesulhydroxamique se combine aux aldéhydes en conduisant à l'acide benzènesulfonique et aux acides hydroxamiques dérivés des acides aromatiques (C. 1901 II, 99).

Isocyanate benzènesulfonique, *phénylsulfonecarbimide* $C_6H_5SO_2NCO$, E. 130°, action du cyanate d'argent sur le chlorure benzènesulfonique. Huile faiblement odorante jouissant de toutes les propriétés physiques et chimiques des isocyanates (B. 37, 690).

Acides toluènesulfoniques. — Par sulfonation directe du toluène, on obtient principalement les acides o- et p-sulfoniques. L'acide o-toluènesulfonique peut être obtenu pur et exempt d'acide para par sulfonation du p-nitrotoluène et élimination du groupement nitré en passant par l'acide p-tolylhydrazine-o-sulfonique (C. 1905 II, 231). L'acide m-sulfonique se forme à partir de l'acide p-toluidine-m-sulfonique. **Chlorure d'acide o-toluènesulfonique**, liquide; on l'obtient par action du chlore sur l'acide o-toluènesulfonique (C. 1901 II, 961; B. 38, 730). **o-Toluènesulfamide**, F. 155°. **Acide m-toluènesulfonique** $CH_3[C_6H_4(3)SO_3H + H_2O$. Chlorure, liquide. Amide, F. 107°. **Acide p-toluènesulfonique** $CH_3[C_6H_4(4)SO_3H + 4H_2O$, F. 35° (anhydre), E. 147° (B. 33, 3209). Chlorure, F. 69°, E. 145°; bromure F. 96°; iodure, F. 84°; amide, F. 137°; éther méthylique, F. 28°; éther éthylique, F. 33° (A. 327, 121). **Acide ditoluènesulhydroxamique** $(C_6H_4SO_2)_2NOH$, F. 148° (décomp.), action du nitrite de sodium sur l'acide toluènesulfonique; il fournit par action d'une nouvelle molécule d'acide sulfonique, la **tritoluènesulfonamide** $(C_6H_4SO_2)_3N$, F. 190° (*J. pr. Ch.* [2] 54, 95; C. 1901 I, 455). Autres dérivés de l'acide p-toluènesulfonique, v. B. 34, 2996.

Acides xylènesulfoniques. — Acide [1,2]-xylène-4-sulfonique; chlorure, F. 51°, amide, F. 144°. Acide [1,3]-xylène-4-sulfonique; chlorure, F. 34°, amide, F. 137°. Acide [1,3]-xylène-2-sulfonique; amide, F. 95°. Acide [1,4]-xylène-3-sulfonique, F. 48°, E. 149°; chlorure, F. 23°, amide, F. 247°; ils prennent naissance par sulfonation directe des xylènes correspondants.

Acide [1,2,4]-pseudocumène-5-sulfonique $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$, F. 111°, chlorure, F. 61°, amide, F. 181°. Acide mésitylènesulfonique $\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H}) + 2\text{H}_2\text{O}$, F. 77°, chlorure, F. 57°, amide, F. 141°.

Acides polysulfoniques. — Acides benzènedisulfoniques $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$. Le benzène chauffé avec l'acide sulfurique fumant à 200° se sulfone principalement en acides m- et p-disulfoniques. Par action prolongée de la chaleur, l'acide méta se transforme en acide para (B. 9, 550). L'acide métadisulfonique prend également naissance à partir de l'acide disulfanilique (p. 199) par l'intermédiaire de son dérivé diazoïque.

L'acide orthobenzènedisulfonique s'obtient par sulfonation plus profonde de l'acide m-aminobenzènesulfonique et substitution du radical NH_2 par l'hydrogène :

| | Ortho | Méta | Para |
|---|---------|--------|---------|
| $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ | F. 105° | F. 63° | F. 132° |
| $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{-NH}_2)_2$ | » 233° | » 228° | » 288° |

Par distillation avec le cyanure de potassium, les acides disulfoniques conduisent aux *dicyanures* correspondants $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$, nitriles des trois acides phtaliques. Fondus avec la potasse caustique, les acides méta et para donnent naissance à la *résorcine* ou métadioxybenzène (p. 236); à basse température, ils fournissent l'acide métaphénolsulfonique $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})$.

Acide [1,3,6]-benzènetrisulfonique $\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; on l'obtient en chauffant le m-benzènedisulfonate de potassium avec l'acide sulfurique ordinaire (B. 21, R. 49). Son chlorure fond à 184°, son amide à 306°. Par fusion avec la potasse caustique, l'acide donne naissance à la *phloroglucine* $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ ou [1,3,5]-trioxybenzène (v. ce nom); chauffé avec le cyanure de potassium, il fournit le trinitrile qui par saponification conduit au triacide correspondant, ou *acide trimésique* $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$.

Acides toluènedisulfoniques. Les 6 isomères que la théorie permet de prévoir sont tous connus (B. 20, 330; 23, R. 868). **Acides xylènedisulfoniques** (B. 25, R. 709).

Acide benzènesélénonique $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2\text{OH}$, aiguilles hygroscopiques, F. 142°; on l'obtient en chauffant le benzène avec l'acide sélénique à 100-110° ou par oxydation du disélénure de phényle à l'aide d'eau de chlore (p. 236). Chauffé à 180°, il fuse en dégageant de l'oxygène avec formation de sélénure et de disélénure de phényle. Par réduction à l'aide de H_2S ou de SO_2 , il donne naissance au sélénophénol (p. 236). Sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, il dégage du chlore déjà à froid en se transformant lui-même en acide benzèneséléninique (p. 203) (C. 1909 II, 20).

Acides chloro-, bromo-, iodo-, iodoso-, nitro-, nitroso-, aminobenzènesulfoniques. — Les acides chloro-, bromo- et iodo-benzènesulfoniques s'obtiennent à partir des trois acides amino-benzènesulfoniques par l'intermédiaire des dérivés diazoïques correspondants (B. 28, 90). La sulfonation directe des chloro- et bromo-benzènes conduit uniquement aux acides para. Par

nitration de l'acide benzènesulfonique et par sulfonation du nitrobenzène, on obtient les trois acides nitrobenzènesulfoniques isomères et surtout le dérivé méta (A. 177, 60); les acides ortho et para s'obtiennent de préférence par oxydation à l'aide d'acide nitrique fumant des disulfures de nitrobenzène correspondants ($\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$), obtenus eux-mêmes à partir des nitrochlorobenzènes (B. 35, 651; C. 1903 I, 508).

Le tableau suivant renferme les points de fusion des chlorures et amides de quelques-uns de ces acides :

| | ORTHO | | MÉTA | | PARA | |
|---------------------------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|
| | Chlorure. | Amide. | Chlorure. | Amide. | Chlorure. | Amide. |
| Ac. chlorosulfonique. . . | 28° | 188° | huile. | 148° | 53° | 143° |
| — bromosulfonique . . . | 51° | 186° | huile. | 154° | 75° | 166° |
| — iodosulfonique . . . | 51° | 170° | 23° | 152° | 84° | 183° |
| — nitrosulfonique . . . | 67° | 186° | 60° | 161° | 80° | 178° |

Chlorure d'acide chlorure d'iodobenzène-o-sulfonique $\text{Cl}_2\text{I}[2]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{SO}_2\text{Cl}$, F. 60°, se transforme par action de la soude caustique en acide iodobenzènesulfonique (B. 28, 95).

Acide m-nitrobenzènesulfonique (B. 25, 75).

Acides aminobenzènesulfoniques. — 1. L'aniline, traitée par l'acide sulfurique fumant à 180° (8-10 p. 100 de SO_3), se sulfone en donnant naissance principalement au dérivé para, utilisé industriellement sous le nom d'acide sulfanilique et découvert par Gerhardt en 1845. Le deuxième groupement sulfoné se fixe en position ortho avec formation d'acide 1-aniline-2,4-disulfonique ou acide disulfanilique; on ne connaît pas d'acide trisulfonique (B. 23, 2143). Les acides aminobenzènesulfoniques se forment en outre 2. par réduction des acides nitrobenzènesulfoniques, 3. en chauffant les acides chlorobenzènesulfoniques avec l'ammoniac en présence de sels de cuivre (C. 1909 I, 477). 4. Les sels de sodium des acides phénylsulfamiques (p. 107) s'isomérisent lorsqu'on les chauffe à 170-180° en sels des acides aminobenzènesulfoniques (C. 1907 I, 1792). Ces acides aminosulfoniques peuvent, de la même façon que le glycocolle et la taurine (v. t. I.), être envisagés comme des sels cycliques d'ammonium : $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{SO}_2\text{O} \\ \text{—NH}_3 \end{cases}$

Les trois acides aminobenzènesulfoniques sont très peu solubles dans l'eau froide, et insolubles dans l'alcool et l'éther. L'acide ortho cristallise soit anhydre en rhomboédres, soit avec 1/2 mol. d'eau en prismes quadratiques qui ne s'effleurissent pas; on le prépare généralement de préférence par réduction de l'acide o-nitrobenzènesulfonique ou de l'acide p-bromaniline-o-sulfonique (B. 28, R. 754; 29, 1075; C. 1903 I, 508). L'acide méta, également connu sous le nom d'acide métanilique, possède une certaine importance dans l'industrie des matières colorantes; il cristallise en fines aiguilles ou en prismes s'effleurissant à l'air, renfermant 1 mol. 1/2 d'eau. L'acide p-sulfanilique cristallise en tables rhombiques à $2\text{H}_2\text{O}$, qui s'effleurissent à l'air; il se

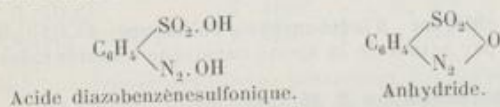
dissout dans 112 part. d'eau à 45° (B. 14, 1933). Il s'oxyde par action de MnO_2 et d'acide sulfurique ou par action d'acide chromique en quinone. Fondu avec la potasse caustique, il se transforme en aniline et non en aminophénol. A l'inverse de ce qui a lieu pour ses isomères, l'eau de brome le transforme directement en tribromaniline (B. 29, R. 309).

Les sels de sodium des acides aminobenzènesulfoniques fournissent, par action de l'anhydride acétique, des dérivés acétylés (B. 17, 708; 39, 1561), tandis que les acides libres ne donnent pas lieu à cette réaction. On est ainsi conduit à attribuer aux acides libres la formule de sels d'ammonium.

Les acides o- et p-aminobenzènesulfoniques, soumis à l'action de l'acide nitrique, donnent naissance à des nitro-anilines résultant de la substitution du groupement sulfoné par le groupement nitré (A. 339, 202).

Acide p-phénylènediamine-monosulfonique $C_6H_4(SO_3H)(NH_2)_2$; on l'obtient en chauffant l'acide p-dichlorobenzènesulfonique avec l'ammoniac en présence de bronze de cuivre (C. 1908 II, 1307). **Acides toluylènediamine-sulfoniques**, v. C. 1904 I, 1410.

Anhydrides diazobenzènesulfoniques, diazides cycliques. — L'acide nitreux réagit sur les trois acides aminobenzènesulfoniques en donnant naissance aux anhydrides des acides diazobenzènesulfoniques (comp. C. 1898 I, 293):



Ces hydrates d'acides sulfoniques ne sont connus que sous forme de sels. Les sels dipotassé et disodé des acides o- et p-diazobenzènesulfoniques $C_6H_4(SO_3Me)(N_2OMe)$ existent sous deux formes: les uns appartiennent à la série normale, les autres à la série des isodiazoïques (comp. p. 140); les sels isodiazoïques se forment par action de la chaleur sur les sels normaux; ils perdent plus difficilement leur azote que ces derniers composés et ne se copulent pas ou du moins très difficilement (B. 29, 1059, 1388). **Isodiazosulfonate acide de potassium** $C_6H_4(SO_3K)N_2OH + H_2O$; on l'obtient par action de l'acide acétique sur le sel dipotassé correspondant (B. 28, 1386). Il est intéressant de remarquer que, tandis que parmi les dérivés disubstitués du benzène, les dérivés ortho fournissent seuls des anhydrides internes, les trois acides diazobenzènesulfoniques isomères fournissent tous trois, au contraire, les anhydrides correspondants (v. benzobétaines). Ils donnent lieu aux mêmes réactions que les sels des diazoïques. **Diazide sulfanilique, anhydride p-diazobenzènesulfonique**, aiguilles blanches difficilement solubles; bien que relativement stable pour un dérivé diazoïque, ce composé explose cependant parfois spontanément (B. 34, 11). Chauffée avec l'alcool, elle donne naissance à l'acide benzènesulfonique: par action de l'eau, elle conduit à l'acide p-phénolsulfonique, par action du sulfure de potassium au sel dipotassé de l'acide p-thiophénolsulfonique. Action du chlorure de chaux sur les acides diazobenzènesulfoniques, v. A. 330, 4.

Acides amino-azobenzènesulfoniques. — Les diazides sulfanilique et métanilique sont utilisées à la préparation des matières colorantes azoïques sulfurées: le premier groupe de cette importante classe de matières colorantes a été décrit précédemment (p. 162): ce sont les dérivés aminoazoïques peu solubles ou insolubles dans l'eau. Lorsqu'on introduit des groupements sulfonés dans les dérivés aminoazoïques, la solubilité croît, en général, avec le nombre des groupements sulfonés introduits. Les sels alcalins des acides ami-

noazobenzènesulfoniques constituent des matières colorantes solubles dans l'eau. Nous rencontrerons, d'autre part, à propos des phénols, d'autres groupes de colorants azoïques : les *dérivés oxyazoïques*. Les *dérivés azoïques du naphthalène* et les *colorants du groupe de la benzidine* dans lesquels se trouve contenu le reste diphenyle possèdent une importance toute particulière.

On distingue les colorants azoïques à l'aide de dénominations arbitraires en les faisant précéder des lettres G ou Y (gelb, yellow), O (orange) et R (rouge), dont la répétition indique l'augmentation de l'intensité de la couleur. Ils teignent directement la laine et la soie et ne teignent le coton généralement qu'après mordantage (p. 163).

Modes de formation. 1. Sulfonation des dérivés aminoazoïques. 2. Combinaison des diazides des acides sulfoniques avec les bases.

La sulfonation de l'aminoozobenzène donne naissance à un mélange d'acides aminoazobenzénemono- et disulfoniques que l'on désigne dans le commerce sous le nom de *Jaune acide* ou *Jaune solide* $\text{SO}_3\text{H}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}:\text{N}[1']\text{C}_6\text{H}_4[4']\text{NH}_2$ et $\text{SO}_3\text{H}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}:\text{N}[1']\text{C}_6\text{H}_4[4']\text{NH}_2[3']\text{SO}_3\text{H}$ (B. 22, 847). Les acides sulfoniques sont susceptibles, aussi bien que les amines elles-mêmes, de se diazoter, puis de se copuler en donnant naissance à une nouvelle classe de colorants azoïques également très importants, les dérivés disazoïques (v. *écarlate de Biebrich*). Acide aminoazobenzénetrissulfonique, v. B. 33, 1366.

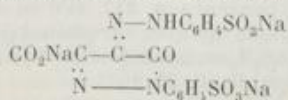
Les combinaisons de la diazide sulfanilique avec la diméthylaniline et la diphenylamine et de la diazide méthanilique avec la diphenylamine conduisent aux colorants azoïques suivants :

Acide [4']-diméthylaminoazobenzène-[4]-sulfonique $\text{SO}_3\text{H}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}:\text{N}[1']\text{C}_6\text{H}_4[4']\text{N}(\text{CH}_3)_2$, ou $\text{O}.\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (v. p. 200), F. 115°, feuillets jaune d'or (B. 10, 528; 12, 1490; 41, 1187). Son sel de sodium constitue une matière colorante désignée sous les noms d'*hélianthine*, *tropéoline O*, *orangé III*, utilisée comme indicateur en alcalimétrie; les acides minéraux font virer sa couleur du jaune au rose à l'exception de CO_2 et de H_2S et de l'acide acétique à froid (Ch. Z. 6, 1249; B. 18, 3290). Par réduction, l'hélianthine se dédouble en acide sulfanilique et p-aminodiméthylaniline (p. 131). L'acide nitrique fumant la dédouble en acide diazobenzènesulfonique et 2,4-dinitrodiméthylaniline (B. 38, 3206; 41, 1989).

Acide [4']-phénylamino-azobenzène-[4]-sulfonique $\text{SO}_3\text{H}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}:\text{N}[1']\text{C}_6\text{H}_4[4']\text{NHC}_6\text{H}_5$. Son sel de sodium teint la laine et la soie en une belle couleur orange et est utilisé comme matière colorante sous les noms de *tropéoline OO*, *orangé IV*. Emploi en alcalimétrie, v. B. 16, 1989. Les agents de réduction le dédoublent en acide sulfanilique et p-aminodiphenylamine.

Acide [4]-phénylaminoazobenzène-[3]-sulfonique, *jaune de méthanile*; on l'obtient à partir de l'acide méthanilique.

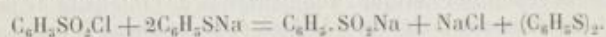
Acides phénylhydrazinesulfoniques. — On les obtient par réduction des diazides des acides anilinesulfoniques à l'aide de sulfite de soude ou de chlorure stanneux (B. 22, B. 216) et par action directe de l'acide sulfurique concentré sur les phénylhydrazines (B. 18, 3172). **Acide phénylhydrazine-p-sulfonique** $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2\text{H}_3)\text{SO}_3\text{H}$, cristaux peu solubles dans l'eau; on l'utilise à la préparation de la *tartrazine* (t. 1) qui répond à la constitution suivante :



Acide hydrazobenzène-m-disulfonique $\text{SO}_3\text{H}[3]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{NH}-\text{NH}[1]\text{C}_6\text{H}_4[3']\text{SO}_3\text{H}$.

il s'obtient par réduction de l'acide m-nitrobenzènesulfonique et se transforme, par action de l'acide chlorhydrique, en acide benzidinedisulfonique (B. 21, R. 323; 23, 1053).

Acides sulfiniques. — *Modes de formation* : 1. Action de la poudre de zinc sur une solution étherée des chlorures d'acides sulfoniques; 2. action des chlorures d'acides sulfoniques sur les sels des thiophénols :



3. Les acides sulfiniques s'obtiennent très facilement par action de poudre de cuivre sur les solutions de sels de diazonium saturées de SO_2 (p. 148 et B. 32, 1136; Brev. allem. 130. 419).



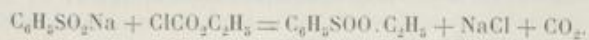
4. Action de SO_2 sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium; il se forme probablement dans cette réaction extrêmement simple et facile la combinaison intermédiaire $\text{ClSO}_2\text{AlCl}_2$ (B. 41, 3315). Les éthers oxydes phénoliques fournissent principalement dans ces conditions, à côté d'acides sulfiniques, des sulfoxydes (p. 204) et des bases sulfonium (C. 1908 II, 237).

5. Action de SO_2 ou de SO_2Cl_2 sur le bromure de phénylmagnésium (B. 37, 2153; C. 1905 I, 1145). 6. Action du sodium sur les sulfones (B. 26, 2813). 7. Action du cyanure ou de l'arsénite de potassium sur les sels de l'acide benzéthiosulfonique (B. 41, 3354). 8. Dédoublément des acides benzènesulfhydrydriques (p. 197).

Propriétés. — Les acides sulfiniques sont peu stables et se décomposent, sous l'influence de l'eau à chaud, en acides sulfoniques et disulfoxydes (p. 203). Par action des oxydants et, en particulier, de l'oxygène atmosphérique, de BaO_2 et KMnO_4 , ils s'oxydent en acides sulfoniques. Les agents de réduction, poudre de zinc et acide sulfurique, réduisent les acides sulfiniques en thiophénols (p. 233). Leurs sels se combinent au soufre en donnant naissance aux sels des acides thiosulfoniques. Par fusion alcaline, ils se dédoublent en carbures benzéniques et sulfites alcalins. Le chlorure de thionyle les transforme en chlorures d'acides sulfiniques (B. 41, 4114), l'anhydride acétique en anhydrides sulfiniques (B. 41, 3323). Les acides sulfiniques se combinent aux aldéhydes en donnant naissance aux oxysulfones instables $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$; ils se fixent, d'autre part, de la même manière que l'acide sulfureux, sur les aldéhydes, cétones et acides α,β non saturés, en conduisant à des sulfones telles que $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$ (C. 1904 I, 874). L'acide benzènesulfinique se combine à la quinone en fournissant la p-dioxydiphénylsulfone asym. $(\text{HO})_2[2,5]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (B. 27, 3259); l'acide benzènesulfinique réagit d'une manière analogue sur toute une série de combinaisons renfermant des liaisons quinoniques (v. B. 29, 2019). L'acide benzènesulfinique réagit également sur les o- et p-dioxybenzènes (p. 237, 243) en donnant naissance à des dioxydiphénylsulfones, tandis qu'avec le phénol il fournit le sulfure de monoxydiphényle $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_5$ et, avec le chlorhydrate d'aniline, le sulfure d'aminodiphényle $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_5$ (B. 36, 107).

Les sels alcalins des acides sulfiniques traités par les iodures alcooliques donnent naissance à des sulfones mixtes (p. 294) et se combinent aux éthers

chlorocarboniques en conduisant aux éthers sulfiniques vrais (B. 26, 308, 430) :



Les acides sulfiniques, traités par le perchlorure de fer en milieu acide, fournissent des sels de fer peu solubles que l'on peut utiliser avec avantage à leur séparation (C. 1909 I, 1649).

Acide benzènesulfinique $C_6H_5SO.OH$, F. 83°. **Sel de zinc** $(C_6H_5SO_2)_2Zn + 2H_2O$.

Ether éthylique, $D_{20} 1, 141$, se décompose sous l'influence de la chaleur.

Anhydride benzènesulfinique $(C_6H_5SO)_2O$, F. 67°, se liquéfie rapidement avec formation d'acide benzenesulfinique et de benzenethiosulfonate phénylique $C_6H_5SO_2SC_6H_5$. **Chlorure d'acide benzènesulfinique** C_6H_5SOCl , tables incolores, F. 38°, fume à l'air et se décompose rapidement sous l'influence de l'eau en régénérant l'acide benzènesulfinique.

Acides o- et p-toluènesulfiniques $C_6H_3(CH_3)SOOH$, F. 80° et 85° (v. J. pr. Ch. [2] 54, 517; 56, 213). Homologues supérieurs v. B. 32, 1140. **Acides diméthyl- et diéthylanilinesulfiniques** $R_2NC_6H_3SO_2H$; on les obtient à partir des produits d'action du chlorure de thionyle sur la diméthyl- et la diéthylaniline (A. 310, 137). **Acide benzénedisulfinique** $C_6H_4(SO_2H)_2$, v. B. 35, 2168; 36, 189.

Acide benzèneséléninique C_6H_5SeOOH , F. 124°; on l'obtient par oxydation nitrique du diséléniure de phényle (p. 236) et par action de l'acide chlorhydrique sur l'acide benzènesélénonique (p. 198); chauffé à 130°, il se transforme en **anhydride benzèneséléninique** $(C_6H_5SeO)_2O$, F. 164° (C. 1909 II, 21).

Acide benzénethiosulfonique. — Les sels se forment par action du chlorure d'acide benzènesulfinique sur les sulfures alcalins et du soufre sur les sels de l'acide benzènesulfinique (B. 25, 1477) < les acides thiosulfoniques, traités par les bases organiques, fournissent généralement des sels bien cristallisés (C. 1900 I, 611).

Disulfoxydes ou éthers des acides thiosulfoniques. — Les éthers sels de l'acide benzénethiosulfonique se forment par action, sur son sel de potassium, des bromures correspondant aux radicaux introduits (B. 25, 1477).

Ether phénylthiosulfone-acétylacétique $C_6H_5SO_2S.CH(COCH_3)COOC_2H_5$, F. 56°, action de l'éther chloracétylacétique sur le benzenethiosulfonate de potassium (C. 1900 II, 178).

Les éthers phéniliques des acides thiosulfoniques s'obtiennent 1. par oxydation nitrique des thiophénols, 2. par oxydation des disulfures à l'aide d'eau oxygénée (B. 41, 2838), 3. par action de l'eau à 130° sur les acides sulfiniques. **Benzénedisulfoxyde** $C_6H_5SO.SOC_6H_5$ ou $C_6H_5SO_2SC_6H_5$, F. 45°, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther (B. 20, 2090).

Sulfure de sulfobenzène $(C_6H_5SO_2)_2S$, F. 133°, **disulfure de sulfobenzène** $(C_6H_5SO_2)_2S_2$, F. 76°, **trisulfure de sulfobenzène** $(C_6H_5SO_2)_3S_3$, F. 103°. Les dérivés polythioniques de ce genre s'obtiennent par action d'iode ou de chlore sur les benzénethiosulfonates ou par action des chlorures de soufre sur les sels des acides benzènesulfinique et benzenethiosulfonique (B. 24, 1141; J. pr. Ch. [2], 60, 113).

Disulfones. — **Diphénylsulfone** $C_6H_5SO_2.SO_2C_6H_5$, F. 194°, **phényltolylsulfone** $C_6H_5SO_2.SO_2C_6H_4CH_3$, F. 156°; **ditolylsulfone** $CH_3C_6H_4SO_2SO_2C_6H_4CH_3$, F. 212° (décomp.); ces sulfones prennent naissance par action des sulfochlorures sur les sels des acides sulfiniques (C. 1899 II, 719) ou, en petite quantité et à côté des acides sulfiniques, par oxydation permanganique des acides benzène-

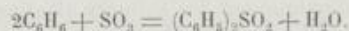
sulfiniques (C. 1908 II, 1427). Chauffées avec les alcalis, elles se dédoublent en un mélange de sels des acides sulfiniques et sulfoniques.

Sulfoxydes, oxydes de sulfines, sulfinones. — Les sulfoxydes mixtes acycliques-cycliques s'obtiennent par oxydation à l'aide de H_2O_2 des sulfures d'arylalcoyles (p. 235) (B. 41, 2836; C. 1909 I, 350) ou par action de l'eau sur les produits d'addition dibromés de ces derniers composés.

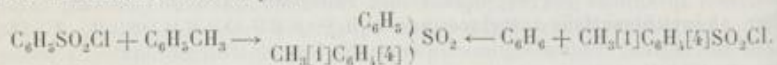
Acide phénylsulfoxyacétique $C_6H_5SOCH_2COOH$, F. 116°; il se dédouble, sous l'influence des acides minéraux à chaud, en thiophénol (p. 233) et acide glycolique.

Diphénylsulfoxyde, diphénylsulfinone, thionylbenzène $(C_6H_5)_2SO$, F. 70°; il se forme 1. par action de SO_2 ou $SOCl_2$ sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium (B. 20, 195; 27, 2347); 2. par oxydation du sulfure de phényle à l'aide de H_2O_2 (B. 43, 289); 3. par action de chlorure de thionyle ou de sulfite neutre d'éthyle sur le bromure de phénylmagnésium (B. 43, 1135). $KMnO_4$ l'oxyde en diphénylsulfone. **Diphénylsélénioxyde** $(C_6H_5)_2SeO$; on l'obtient par oxydation du sélénure de diphényle (v. ce nom) ou de son dibromure (B. 29, 424).

Sulfones. — Les alcoylarylsulfones sont isomères des éthers alcoylsulfiniques. Elles prennent aussi naissance par action des dérivés halogénés alcooliques sur les sels de sodium des acides sulfiniques. Les sulfones aromatiques vraies se forment 1. par action de l'anhydride sulfurique ou de l'acide chlorosulfonique sur les carbures benzéniques, à côté d'acides sulfoniques :



2. A côté d'hydrocarbures, par distillation des acides sulfoniques; 3. par oxydation des sulfures; 4. en chauffant les carbures benzéniques en présence des acides benzènesulfoniques avec P_2O_5 ; 5. par action de la poudre de zinc ou du chlorure d'aluminium sur les chlorures d'acides sulfoniques mélangés avec un carbure benzénique :



On obtient de cette façon la même phényl-p-tolylsulfone, que l'on fasse agir le chlorure d'acide benzènesulfonique sur le toluène ou le chlorure d'acide p-toluènesulfonique sur le benzène, ce qui démontre que *les deux noyaux se trouvent fixés sur l'atome de soufre* (B. 11, 2181).

6. Les sulfones nitrées se forment facilement par action des o- et p-chloronitrobenzènes sur les sels des acides sulfiniques (B. 34, 1150).

7. Les oxy- et aminosulfones prennent naissance par action des acides sulfiniques sur les dérivés de la quinone et de la quinone-imine etc. (p. 202).

Phényléthylsulfone $C_6H_5SO_2C_2H_5$, F. 42°, E. au-dessus de 300°. **Phényloxyéthylsulfone, alcool phénylsulfone-éthylque** $C_6H_5SO_2CH_2CH_2OH$, liquide sirupeux, action de la chlorhydrine du glycol sur le sel de sodium de l'acide benzènesulfinique ou action de la soude caustique concentrée sur l'éthylène-diphényldisulfone $C_6H_5SO_2CH_2CH_2SO_2C_6H_5$, F. 180°. L'alcool phénylsulfone-éthylque s'oxyde en **acide phénylsulfone-acétique** $C_6H_5SO_2CH_2CO_2H$, F. 112°, qui se dédouble par action d'une solution de potasse caustique en CO_2 et **phénylméthylsulfone** $C_6H_5SO_2CH_3$, F. 88°. **Phénylsulfone-acétamide** $C_6H_5SO_2CH_2CONH_2$,

F. 156°, condensation de la chloracétamide avec le benzènesulfinate de sodium (C. 1905 I, 1134). **Phénylsulfone-acétonitrile** $C_6H_5SO_2CH_2CN$, F. 114°. Dans les éthers et le nitrile de l'acide phénylsulfone-acétique, l'hydrogène du groupement CH_2 est substituable par le sodium et cet atome de sodium lui-même peut être remplacé par les radicaux alcooliques (B. 22, 1447; 23, 1647; J. pr. Ch. [2] 60, 96; C. 1905 II, 1784). **Phénylallylsulfone** $C_6H_5SO_2C_3H_5$, huile (A. 283, 185). Les **acides α - et β -phénylsulfone-propioniques**, F. 115° et F. 123° (B. 21, 89) et un grand nombre d'autres sulfones acycliques-cycliques mixtes ont pu être préparés par différents procédés (v. J. pr. Ch. [2] 66, 130, etc...).

Diphénylsulfone, *benzènesulfone*, *sulfobenzide* $(C_6H_5)_2SO_2$, F. 128°, E. 276°; elle se forme par distillation de l'acide benzènesulfonique et par oxydation du *sulfure de diphényle* $(C_6H_5)_2S$ (p. 234) et du *diphénylsulfoxyde* (v. plus haut); on l'obtient, en outre, à partir du chlorure benzènesulfonique $C_6H_5SO_2Cl$ et du mercure-diphényle ou par action du chlorure d'acide benzènesulfonique ou du chlorure de sulfuryle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium (B. 26, 2940). On la prépare, enfin, par action de l'acide sulfurique fumant ou de SO_3 sur le benzène. Chauffée avec l'acide sulfurique concentré, elle se transforme en acide benzènesulfonique. Chauffée avec PCl_5 ou dans un courant de chlore, elle se dédouble en chlorobenzène et chlorure d'acide benzènesulfonique. La diphénylsulfone se combine au soufre ou au sélénium en fournissant le *sulfure de diphényle* et le *séléniure de diphényle* (B. 27, 1761). Par action du sodium, elle se transforme en benzènesulfinate de sodium et en diphényle (B. 26, 2813). **o- et p-Nitrodiphénylsulfone** $NO_2C_6H_4SO_2C_6H_5$, F. 147° et 143°; **[2,4,6]-trinitrodiphénylsulfone** $(NO_2)_3C_6H_2SO_2C_6H_5$, F. 233°; elles prennent respectivement naissance par condensation du benzènesulfinate de sodium (v. plus haut) avec l'o- et le p-nitrochlorobenzène ou le chlorure de picryle.

Diphénylsélénone $(C_6H_5)_2SeO_2$, F. 155°, E. 271°; on l'obtient par oxydation permanganique du diphénylsélénoxyde (B. 29, 424). Elle fuse, lorsqu'on la chauffe, en dégageant son oxygène et en se transformant en séléniure de diphényle très stable (v. ce nom).

7. Phénols.

Les phénols dérivent des carbures aromatiques par substitution d'un atome d'hydrogène du noyau benzénique par un groupement oxhydryle. Suivant le nombre des groupements oxhydriques fixés sur le noyau, on distingue, comme pour les alcools, entre monophénols, diphénols et polyphénols. Les 6 atomes d'hydrogène du benzène peuvent successivement être substitués par des oxhydriques.

Les phénols correspondent aux alcools tertiaires: par oxydation, ils ne fournissent, en effet, ni acides ni cétones renfermant le même nombre d'atomes de carbone. Les différences qui existent entre les phénols et les alcools sont dues au caractère négatif du groupement phényle et sont encore accentuées par l'introduction dans le noyau benzénique de groupements négatifs (v. acide picrique p. 221 et C. 1903 I, 326; II, 717). Par contre, les alcools aromatiques dans lesquels un atome d'hydrogène d'une chaîne acyclique latérale est substitué par un groupement oxhydryle, jouissent de propriétés analogues à celles des alcools acycliques.

Un certain nombre de phénols se rencontrent à l'état naturel dans le règne végétal.

On a constaté d'autre part l'existence de phénols, sous forme d'acides phénolsulfuriques, dans l'urine des mammifères. En outre, certaines combinaisons aromatiques s'oxydent dans l'organisme des mammifères en phénols : par exemple, le benzène en phénol, le bromobenzène en bromophénol, l'aniline en aminophénol, le phénol en hydroquinone. La formation de phénols dans la putréfaction des matières albuminoïdes a pu également être mise en évidence.

Les phénols prennent naissance, d'autre part, par distillation sèche du bois, en particulier du bois de hêtre, de la tourbe, des lignites (B. 26, B. 151) et des houilles,

On extrait les phénols du goudron par agitation avec une solution alcaline dans laquelle ils se dissolvent. Les phénols sont ensuite précipités de leur solution par les acides et purifiés par distillation.

Monophénols. phénols monovalents.

En dehors des modes de formation qui viennent d'être indiqués, on peut également recourir aux méthodes suivantes :

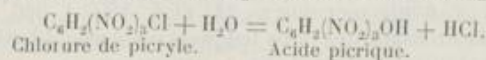
1. Décomposition des dérivés diazoïques, en particulier des sulfates, par l'eau ou une solution de sulfate de cuivre à l'ébullition (p. 147).
2. Fusion des acides sulfoniques avec la potasse ou la soude caustique, réaction indiquée simultanément en 1867, bien qu'indépendamment l'un de l'autre, par Würtz, Kékulé et Dusart :



Cette opération est pratiquée industriellement pour la préparation des phénols à partir des acides sulfoniques et s'effectue dans des appareils en fer. Dans les laboratoires, on se sert de capsules de nickel ou d'argent : on dissout ensuite la masse fondue, on sature la solution avec un acide et on épure à l'éther le phénol formé.

La fusion des acides sulfoniques ou des phénols halogénés avec les alcalis entraîne la substitution de l'halogène par un oxhydryle et la formation de polyphénols. Parfois cependant, le groupement sulfonique est éliminé sous forme de sulfate et remplacé par un atome d'hydrogène ; c'est ainsi que l'acide crésolsulfonique donne naissance au crésol.

3. Les dérivés halogénés des carbures benzéniques ne sont pas attaqués par les alcalis caustiques ; par contre, lorsqu'ils renferment simultanément un ou plusieurs groupements nitrés, les atomes d'halogène peuvent être substitués par les groupements oxhydryles par simple chauffage avec les alcalis en solution aqueuse, et cela d'autant plus facilement que le nombre des groupements nitrés contenus dans la molécule est plus élevé (p. 82), ces composés se rapprochent alors davantage des chlorures d'acides :



4. Le groupement aminé des dérivés nitroaminés peut également être subs-

lité par un reste oxhydryle sous l'influence des alcalis caustiques à l'ébullition; c'est ainsi, par exemple, que l'o- et la p-nitraniline $C_6H_4(NO_2).NH_2$ (à l'exclusion de la m-nitraniline) conduisent aux nitrophénols correspondants. Les dérivés o-dinitrés donnent lieu à une réaction analogue (p. 81).

5. Le benzène fournit de petites quantités de phénol lorsqu'on le soumet à l'action de l'ozone, de l'eau oxygénée, ou qu'on l'agite avec une solution de soude caustique au contact de l'air (B. 14, 1144) ou enfin par fixation d'oxygène sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

6. Dédoublément des acides phénolcarboniques par distillation sèche de leurs sels en présence de chaux.

Méthodes synthétiques. 7. On parvient, en chauffant les phénols avec les alcools acyliques en présence de chlorure de zinc à 200° , à substituer les atomes d'hydrogène du noyau benzénique par les radicaux alcooliques (B. 14, 1842; 17, 669; 27, 1614; 28, 407) :



Il se forme simultanément dans cette réaction des éthers oxydes alcooliques de phénols; avec l'alcool méthylique, on obtient uniquement l'oxyde de phényle et de méthyle $C_6H_5.O.CH_3$; $MgCl_2$ (B. 16, 792) et les bisulfates alcalins (B. 16, 2541) peuvent être également employés comme agents de condensation.

8. Les carbures non saturés tels que, par exemple, l'isoamylène, se fixent sur les phénols sous l'influence de l'acide sulfurique concentré en donnant naissance aux phénols homologues (B. 25, 2649).

9. L'introduction de radicaux alcooliques dans le noyau des phénols ne s'effectue en général qu'avec des rendements médiocres lorsqu'on a recours aux réactions au chlorure d'aluminium ou au perchlorure de fer (v. cependant B. 32, 2424); les éthers oxydes phénoliques, par contre, donnent de meilleurs résultats. Ethylation des phénols par l'éther en présence de chlorure d'aluminium, v. B. 32, 2391.

Propriétés. — Substitution des atomes d'hydrogène phénoliques. 1. Le caractère acide des phénols se manifeste par la facilité avec laquelle ils fournissent des sels, en particulier avec les alcalis. L'hydrogène de l'oxhydryle est facilement substituable 2. par les radicaux alcooliques; 3. par les radicaux acides. 4. La présence d'un groupement hydroxyle à la place d'un atome d'hydrogène aromatique facilite la substitution des autres atomes d'hydrogène par le chlore, le brome et le groupement nitré.

5. Les phénols se combinent aux dérivés diazoïques en fournissant des matières colorantes azoïques et diazoïques; dérivés oxyazoïques (p. 228).

6. *Réactions colorées des phénols.* — Lorsqu'on ajoute à une solution de nitrite de potassium (6 p. 100) dans l'acide sulfurique concentré des mono- ou polyphénols, on observe des colorations intenses; le phénol ordinaire donne lieu à une coloration brune, puis verte et enfin bleue (réaction de Liebermann) (B. 17, 1875). Il se forme dans cette réaction des matières colorantes sur la nature desquelles on n'est pas exactement fixé et qui sont désignées sous le nom de *dichroïnes* (B. 21, 249). Les phénols fournissent des colorations analogues, en présence de SO_2H_2 , avec les dérivés diazoïques et les dérivés nitrosés. Les solutions des différents phénols donnent également lieu à des colorations diverses lorsqu'on les soumet à l'action du perchlorure

de fer. Enfin, la plupart des dérivés phénoliques se colorent en rouge sous l'influence du nitrate mercurique renfermant des traces d'acide nitreux : réaction de Plugge (B. 23, R. 202).

Substitution du groupement oxhydyle. 7. Les phénols, chauffés avec la poudre de zinc, se réduisent en carbures correspondants. 8. Le pentachlorure de phosphore ne réagit que très difficilement sur les phénols en substituant l'oxhydyle par le chlore. Le phénol donne, dans ces conditions, naissance à la combinaison $C_6H_5OPCl_4$ (p. 216). Le pentachlorure de phosphore réagit plus facilement sur les nitrophénols avec formation de nitrochlorobenzènes.

9. Le sulfure de phosphore transforme les phénols en thiophénols, 10a). Lorsqu'on chauffe les phénols avec du chlorure de zinc ammoniacal, le groupement OH est substitué par le groupement NH_2 : le phénol ordinaire donne naissance à l'aniline (p. 93); 10b). Les éthers oxydes alcooliques des nitrophénols, chauffés avec l'ammoniaque alcoolique, fournissent des dérivés aminés; cette réaction est analogue à celle qui détermine la substitution du groupement OR des éthers sels par le groupement NH_2 .

11. Oxydation des restes alcoyles des phénols homologues, v. p. 210.

Réactions du noyau. — 1. Substitution des atomes d'hydrogène du noyau benzénique par les groupements alcoyles, v. modes de formation 7, 8 et 9. (p. 207).

2. Les sels alcalins des phénols se transforment par action de CO_2 à haute température en sels alcalins d'acides phénolcarboniques (v. acide salicylique).

3. Sous l'influence du tétrachlorure de carbone et de la soude caustique, les phénols donnent également naissance aux acides phénolcarboniques.

4. Le chloroforme et la soude caustique les transforment en oxyaldéhydes ou aldéhydes phénols (v. aldéhyde salicylique).

5. Les phénols se combinent à la formaldéhyde en conduisant aux *atcools phénols*, v. saligénine. 6. Les phénols, chauffés avec l'acide malique et l'acide sulfurique, se transforment en *coumarines* (v. ce nom). 7. Le phénylchloroforme $C_6H_5.CCl_3$ réagit sur les phénols en les transformant en matières colorantes appartenant à la série des *aurines* et dérivant du triphénylméthane $CH(C_6H_5)_3$ (v. ce nom). Les phénols se combinent à l'anhydride phtalique et à l'anhydride o-sulfobenzoïque en donnant naissance aux *phtaléines*; l'anhydride naphtalique (v. ce nom), l'anhydride succinique et les anhydrides d'un certain nombre d'acides bibasiques donnent lieu à une réaction analogue.

Hydrogénation des phénols. Lorsqu'on fait passer un mélange de vapeurs de phénols et d'un excès d'hydrogène sur du nickel réduit, finement divisé, à 215-230°, les phénols se transforment en hexahydrophénols (C. 1904 I, 279; v. également B. 40, 1286).

Le phénol réduit par les courants alternatifs fournit la cyclohexanone (J. pr. Ch. [2] 38, 65).

Ouverture du noyau benzénique des phénols (p. 51,52). — L'ouverture

du noyau peut être réalisée 1. par oxydation permanganique des phénols.
2. par action du chlore sur les phénols et dédoublement des produits d'addition chlorés sous l'influence des alcalis.

Phénol, *benzophénol*, *acide phénique*, *acide carbolique* C_6H_5OH , F. 43°, E. 183°, D. 1,084. On l'obtient à partir de l'aminobenzène, de l'acide benzènesulfonique, des trois acides oxybenzoïques par les différentes méthodes indiquées antérieurement. On le rencontre enfin à l'état naturel dans le *castoreum* et dans l'urine des herbivores.

Le phénol commercial (extrait du goudron de houille) se présente sous forme d'une masse cristalline incolore qui se colore peu à peu en rose à l'air (B. 27, R. 790; C. 1909 II, 597). Le phénol rigoureusement pur cristallise en longs prismes incolores. Il possède une odeur caractéristique, une saveur brûlante et jouit de propriétés toxiques et antiseptiques. Il se dissout dans 13 part. d'eau à 20°, est très soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique; il est entraînable par la vapeur d'eau. Les sels d'oxyde de fer le colorent en violet en milieu neutre (v. également p. 208 réaction de Plugge). L'eau de brome le précipite de ses solutions même très étendues à l'état de [2,4,6]-tribromophénol. Introduit dans l'organisme, il s'élimine dans l'urine sous forme d'acide phénolglycuronique (t. I) et d'acide phénylsulfurique (p. 215).

Le phénol, fondu avec la potasse caustique, donne naissance à des diphénols $C_{12}H_{10}(OH)_2$ dérivés du diphenyle (v. ce nom). Par distillation sur de l'oxyde de plomb, il se transforme en *oxyde de diphenylene*. Chauffé avec l'acide oxalique, l'acide formique ou en général les agents de déshydratation, il donne naissance à l'*aurine* (v. ce nom).

$KMnO_4$, oxyde le phénol en acide mésotartrique (t. I). L'acide oxysulfurique l'oxyde en pyrocatechine et quinhydrone (p. 234) (J. pr. Ch. [2] 68, 486). Par action du chlore, le phénol se transforme finalement en chlorures cétoniques dérivant des di- et tétra-hydrobenzènes (B. 27, 537). Par action du chlore et de la soude caustique, le phénol se transforme en acide trichlorocyclopentène-dioxy-carbonique (p. 23). Les réactions les plus importantes du phénol ont été indiquées dans les paragraphes précédents.

Historique. — Le phénol a été extrait, en 1834, du goudron de houille par Runge qui lui donna le nom de *kohlenölsäure* ou *acide carbolique* et mit également en évidence ses propriétés physiologiques, analogues à celles de la créosote (κρεός, viande, et σῶζειν, conserver). En 1741, Laurent le prépara à l'état pur et lui donna le nom d'*hydrate de phényle* ou d'*acide phénique*, de φαινύλιον, éclairer, peut-être parce qu'il se trouve contenu dans les goudrons du gaz d'éclairage. Gerhardt qui le prépara à partir de l'acide salicylique lui donna le nom de *phénol* pour rappeler son analogie avec les alcools. Enfin Lister de Glasgow, en 1867, fut le premier à l'utiliser comme antiseptique chirurgical.

Phénates ou phénolates. — Les phénates de potassium C_6H_5OK et de sodium se préparent par dissolution du phénol dans une solution de potasse ou de soude, évaporation de la solution et dessiccation complète du résidu. Les deux phénates sont très solubles dans l'eau (B. 26, R. 150). CO_2 sépare de leurs solutions le phénol insoluble dans les carbonates alcalins. Action de CO_2 sur les phénates secs, v. acide salicylique.

Phénate de calcium $(C_6H_5O)_2Ca$, phénate de mercure $(C_6H_5O)_2Hg$: le chlorure mercurique réagit sur le phénol en donnant naissance à la combinaison $OH.C_6H_4.HgCl$ (comp. p. 194, et C. 1899 I, 203). Phénate d'aluminium $(C_6H_5O)_3Al$, action du phénol sur l'aluminium à chaud. Masse vitreuse, F. vers 265° (C. 1906 II, 114). Combinaisons du phénol avec le chlorure d'aluminium, v. B. 29, B. 178; avec les bases azotées v. B. 35, 1207..

Phénols homologues.

Les crésols et un certain nombre de phénols homologues possèdent une propriété générale caractéristique : ils ne sont pas oxydés par le mélange chromique; *la présence du groupe oxhydryle empêche l'oxydation des chaînes latérales acycliques par l'acide chromique*. Cette oxydation peut se produire toutefois lorsque l'hydrogène de l'OH phénolique est substitué par des radicaux alcooliques ou acides : c'est ainsi, par exemple, que les éthers oxydes et les éthers sels phénoliques s'oxydent par le mélange chromique avec formation d'acides éthers oxydes et d'acides éthers sels. Les éthers sulfuriques et phosphoriques des phénols, qui se préparent d'ailleurs sans difficulté, sont oxydés facilement par le mélange chromique et le permanganate en solution alcaline (B. 49, 3304) tandis qu'au contraire, les phénols libres sont complètement détruits par le permanganate (v. plus haut, oxydation du phénol).

L'oxydabilité des radicaux alcooliques contenus dans les acides sulfoniques des carbures benzéniques homologues est également influencée par la présence du groupement sulfonique. D'une manière générale, *la présence d'atomes ou groupements atomiques doués de propriétés négatives empêche l'oxydation par les agents d'oxydation acides des chaînes latérales acycliques en position ortho* par rapport à ces groupements, tandis qu'inversement, les agents d'oxydation alcalins tels que $KMnO_4$ oxydent d'abord le radical alcoolique qui se trouve fixé en position ortho (A. 220, 16).

Les groupements méthyles contenus dans la molécule des méthylphénols, par exemple des crésols et des xylénols, s'oxydent, par fusion avec les alcalis caustiques et surtout en présence de PbO_2 et de PbO (B. 39, 794) en groupements carboxyles; on obtient ainsi des acides oxybenzoïques, oxytoluïques, oxyphtaliques etc... (les pyrrols et les indols homologues jouissent de propriétés analogues).

Les dérivés halogénés des p-alcoylphénols s'oxydent par action de l'acide nitrique en quinotols et quinols, composés qui seront étudiés en même temps que les bromures de pseudophénols et que les méthylènequinones, au chapitre des alcools phénols.

Autres réactions de transformations, v. p. 208. Les phénols homologues liquides se laissent aisément caractériser par les points de fusion de leurs éthers benzoïques qui seront indiqués à propos de chaque terme.

1. Crésols, crésytols, oxytoluènes $CH_3C_6H_4OH$. Les trois isomères se trouvent contenus dans le goudron de houille et dans le goudron de hêtre. On les prépare à partir des toluidines par la méthode 1 et, à partir des acides toluènesulfoniques, par la méthode 2 (p. 206). Ils sont doués d'une odeur analogue à celle du phénol mais plus désagréable encore; ils sont moins toxiques que lui et jouissent également de propriétés antiseptiques. Soumis à l'action de la

poudre de zinc à chaud, ils sont réduits en toluène; CO_2 et le sodium les transforment en acides crésoliques. Action de la potasse caustique fondue et des agents d'oxydation en général, v. plus haut. L'o-crésol se forme à partir du carvacrol (p. 212), le m-crésol à partir du thymol (p. 212); le m-crésol s'obtient également par élimination d'acide bromhydrique dans la molécule du dibromure de la β -méthylcyclohexénone synthétique (v. ce nom) (A. 281, 98).

o-Crésol, [1,2]-oxytoluène, F. 31° , E. 188° .

m-Crésol, [1,3]-oxytoluène, » 4° , » 201° .

p-Crésol, [1,4]-oxytoluène, » 36° , » 198° .

L'o-crésol se colore en bleu par addition de perchlorure de fer. Les crésols bruts sont utilisés comme désinfectants sous des noms divers: *crésoline*, solution de crésols bruts dans des savons de résine; *lysol*, solution de crésol brut dans des savons gras; *créoline*, solution de crésols bruts dans les alcalis. Transformation des crésols dans l'organisme, v. B. 44, 687.

2. Phénols $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$: oxydiméthylbenzènes et oxyéthylbenzènes.

Xylénols ($\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$: les 6 isomères que la théorie permet de prévoir sont connus.

Ethylphénols $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, à partir des acides éthylbenzènesulfoniques (B. 27, R. 189).

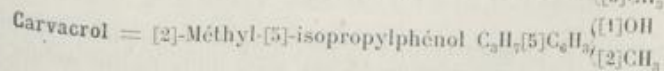
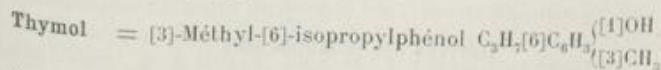
o-Ethylphénol, liquide E. 203° , dér. benzoylé F. 39° .

m-Ethylphénol, » » 214° , » » 52° .

p-Ethylphénol, F. 43° » 215° , » » 59° .

3. Phénols $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{OH}$. — Mésitol ($\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$, F. 68° , E. 220° , à partir de l'aminomésitylène et de l'acide mésitylénique. [1]OH[2,4,5]-Pseudocuménol ($\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$, F. 73° , E. 232° , à partir de l'acide pseudocumènesulfonique (B. 47, 2976); produits de bromuration du pseudocuménol: formation de bromures de pseudophénols insolubles dans les alcalis, v. alcools-phénols. m-n-Propylphénol, F. 26° , E. 228° , à partir de l'isosafrrol (B. 23, 1162). p-n-Propylphénol, E. 232° . p-Isopropylphénol, F. 61° , E. 229° ; il se forme également à côté d'hydroquinone (p. 243), par fusion alcaline du diphénol- β -propane ($\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ obtenu lui-même par action de l'acide chlorhydrique fumant sur l'acétone et le phénol (B. 25, R. 334).

4. Phénols $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OH}$. A ce groupe de phénols appartiennent deux composés contenus dans un certain nombre d'huiles essentielles, le thymol et le carvacrol, deux des 20 méthylpropylphénols isomères que la théorie permet de prévoir; tous deux sont des dérivés du p-cymène ordinaire (p. 66) et renferment le groupement isopropyle. Le thymol, chauffé avec P_2O_5 , se dédouble en propylène et m-crésol, le carvacrol fournit dans les mêmes conditions le propylène et l'o-crésol:



Thymol, F. 51° , E. 232° ; il cristallise en grandes tables incolores. On le

trouve, en même temps que le cymène (p. 66), dans les essences de thym (*Thymus vulgaris*), de *Ptychotis ajowan* et de *Monarda punctata*. On les extrait de ces essences par agitation avec la potasse caustique et on précipite le thymol de la solution filtrée par l'acide chlorhydrique. Synthétiquement, le thymol s'obtient à partir de l'aldéhyde nitrocuminique (v. ce nom) et par élimination d'HBr dans la molécule de la dibromomenthone (v. menthone) (B. 29, 420). Il est doué d'une odeur analogue à celle du thym et est utilisé comme antiseptique.

Distillé sur P_2S_5 , le thymol fournit du cymène ordinaire. Il s'oxyde en thymoquinone (p. 255). L'iode et les alcalis caustiques le transforment en diiododithymol, dérivé du diphényle, que l'on utilise comme succédané de l'iodoforme sous les noms d'*aristol* et d'*annidatine*. Ioduration et bromuration du thymol, v. également C. 1903 I, 766.

Carvacrol, cymophénol, F. 4°, E. 236°, isomère du thymol; on le rencontre à l'état naturel dans l'essence de quelques espèces de *Satureia* et d'*Origanum*, par exemple, dans l'essence de sarriette (*Satureia hortensis*), dans l'essence d'*Origanum hirtum*; il se forme lorsqu'on soumet l'essence de cumin (*Carum carvi*) et quelques autres essences renfermant de la *carvone* (v. ce nom), cétone isomère du carvacrol dérivée du dihydrocymène, à l'action de l'acide orthophosphorique cristallisé à chaud. De la même manière, le *camphre* chauffé avec de l'iode (1/5 part.) au réfrigérant à reflux, se transforme en carvacrol. On le prépare synthétiquement à partir de l'acide cymènesulfonique (B. 44, 1060).

Par distillation sur P_2S_5 , le carvacrol se dédouble en cymène et thiocarvacrol $C_{10}H_{12}.SH$ (p. 233).

s-Carvacrol $(CH_3)_3(CH_2)_3CH_2C_6H_4[1]OH$, F. 54°, E. 244° (B. 27, 2347). **Méthyl-p-n-propylphénol** $CH_3[2]C_6H_4[5]C_3H_7OH$, E. 240°, à partir de l'acide sulfonique correspondant (B. 29, R. 447).

p-tert-Butylphénol $(CH_3)_3C[4]C_6H_4[1]OH$, F. 98°, E. 237°, condensation de l'alcool isobutylique (comp. p. 100) avec le phénol en présence de chlorure de zinc (B. 24, 2974); il donne naissance, par oxydation permanganique, à un mélange d'acides triméthylpyruvique et triméthylacétique (A. 327, 201).

p-tert-Amylphénol $(CH_3)_2(C_2H_5)C[4]C_6H_4[1]OH$, F. 93°, E. 266°; il se forme par condensation du phénol avec l'alcool isoamylique ou l'alcool amylique tert. à l'aide de $ZnCl_2$, ou du phénol avec l'hydrate d'amylène sous l'influence de l'acide acétique cristallisable et de l'acide sulfurique (B. 28, 407); le permanganate de potasse l'oxyde en un mélange d'acides diméthyléthylpyruvique et diméthyléthylacétique (A. 327, 201).

Diéthylphénols, tétraéthylphénol (B. 22, 317; 32, 2392).

Tétraméthylphénols (B. 15, 1854; 17, 1916; 18, 2842; 21, 645, 907).

Pentaméthylphénol, F. 125°, E. 267° (B. 18, 1826).

Dérivés des monophénols

Les propriétés des phénols ont été étudiées à propos du phénol lui-même que nous avons pris comme exemple par suite de la facilité même avec laquelle on l'obtient; on en a préparé en effet un nombre de dérivés plus

Anisol, oxyde de méthyle et de phényle, phénoxyméthane, $C_6H_5OCH_3$, E. 452°, D_{15} 0,991. Formation à partir de l'acide anisique ou acide p-méthoxybenzoïque, v. ce nom; transformation par distillation sur la poudre de zinc, v. C. 1904 I, 1005.

Phénétole, oxyde d'éthyle et de phényle, phénoxyéthane, $C_6H_5OC_2H_5$, E. 172°, D_0 0,9822. Ether oxyde isoamylique, E. 225°.

Ether oxyde brométhylphénylique, brométhoxybenzène $BrCH_2CH_2OC_6H_5$, F. 39° (J. pr. Ch. [2] 24, 242). **Oxyde de brométhyle et de phényle**, α -phénoxy- β -brométhylène $BrCH:CHOC_6H_5$, E. 116°, action du dibromure d'acétylène sur le phénol potassé; la potasse alcoolique le transforme en phénoxycétylène $C_6H_5OC=CH$, E. 75°, huile instable qui fournit facilement des sels d'acétylène normaux $C_6H_5OC:CAg$, $(C_6H_5OC)_2Cu_2$, $C_6H_5OC:CNa$ (B. 36, 289).

Ether oxyde méthylénique du phénol, diphénoxyméthane $CH_2(OC_6H_5)_2$, F. 81°, E. 165° (B. 40, 2789). **Diphénoxyéthane sym.**, éther oxyde diphenylique du glycol $C_6H_5OCH_2CH_2OC_6H_5$, F. 95°, isomère du diphénoxyéthane dissym. ou phénol-acétal $(C_6H_5O)_2CHCH_2$, F. 10°, E. 175°, qui s'obtient par action du phénol potassé sur le chlorure d'éthylidène (C. 1900 I, 813). **Ether monophenylique du glycol**, E. 165° (B. 29, R. 289). **Ether monophenylique de la glycérine** $C_6H_5OCH_2CHOH.CH_2OH$, F. 70°; on l'obtient en chauffant le phénol avec la glycérine en présence d'acétate de sodium (M. 29, 931) ou par fixation d'eau sur l'éther oxyde

phénylglycidique $C_6H_5OCH_2CHCH_2$, E. 242°, qui se forme, à côté de l'éther oxyde diphenylique de la glycérine $C_6H_5OCH_2CHOH.CH_2OC_6H_5$, F. 82°, par action du phénol sodé sur l'épichlorhydrine (C. 1908 I, 2032; 1910 I, 1134).

Phénoxycétylamines. — β -Phénoxycétylamine $NH_2CH_2CH_2OC_6H_5$, E. 228° (B. 24, 189). γ -Phénoxycétylamine $NH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$, E. 244° (B. 24, 2637). δ -Phénoxycétylamine $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$, E. 255° (B. 24, 3232).

Ethers-oxydes phénoliques des aldéhydes alcools, des cétones alcools et des acides alcools. — On les obtient par action du phénol sodé sur les dérivés chlorés des aldéhydes, cétones et acides correspondants: **Phénoxycétaldéhyde** $C_6H_5O.CH_2CHO$, E. 119° (B. 28, R. 295). **Phénoxycétone**, phénacétol $C_6H_5OCH_2COCH_3$, E. 230°; elle se condense par action de l'acide sulfurique concentré en méthylcoumarone (v. ce nom) (B. 28, 1253; 35, 3553). **Acide phénoxycétylique** $C_6H_5OCH_2COOH$, F. 96°, isomère de l'acide mandélique $C_6H_5CH(OH)COOH$, action du phénol potassé sur l'acide monochloracétique à 150° ou oxydation de la phénoxycétaldéhyde; il jouit de propriétés fortement antiseptiques (B. 19, 1296; 27, 2796). Chlorure de phénoxycétyle $C_6H_5OCH_2COCl$, E. 169°, v. B. 35, 3560. **Acide diphenoxycétylique** $(C_6H_5O)_2CHCO_2H$, F. 91° (B. 27, 2796). **Acides α - et γ -phénoxycétyliques**, F. 99° et 60° (B. 29, 1424). α -Phénoxycétyliques homologues, v. B. 33, 924, 1249.

Ether α -phénoxycétylacétique $CH_3COCH(OC_6H_5)CO_2C_2H_5$, action de l'éther α -chloracétylacétique sur le phénol sodé, huile épaisse que l'acide sulfurique concentré condense en éther méthylcoumarilique. **Ether phénoxycétylacétique** $C_6H_5OC(CO_2R):CHCO_2R$, action du phénol sodé sur l'éther acétylénedicarbonique (C. 1900 II, 1210).

Ethers oxydes phénoliques vrais. — Oxyde de phényle, éther oxyde phénylique $(C_6H_5)_2O$, longues aiguilles, F. 28°, E. 252°; il est doué d'une odeur analogue à celle du géranium et se forme par distillation du benzoate de cuivre (à côté de benzoate de phényle) et par action de la chaleur sur un mélange de sulfate de diazobenzène et de phénol (B. 25, 1973); il se forme également

lorsqu'on chauffe le phénol avec $ZnCl_2$ à 350° ou, de préférence, avec Al_2Cl_6 (B. 14, 189). On obtient très facilement l'oxyde de phényle en chauffant le phénol potassé avec les dérivés halogénés du benzène en présence de bronze de cuivre (A. 350, 83). Les dérivés nitrohalogénés du benzène réagissent sur le phénol potassé, même en l'absence de cuivre.

Oxyde de phényle et d'o-nitrophényle, phénoxynitrobenzène $C_6H_5O.C_6H_4.NO_2$, E_{11} 235° . **Oxyde d'o,o-dinitrophényle** $(NO_2.C_6H_4)_2O$, F. 114° (B. 29, 1880, 2084; C. 1903 I, 634).

Ethers sels du phénol. — Les *ethers sels* se forment par action des chlorures ou des anhydrides d'acides sur les phénols ou sur leurs sels : on les obtient, en outre, en chauffant le mélange des phénols et des acides avec $POCl_3$.

On parvient assez facilement à substituer tous les atomes d'hydrogène des oxydhydes phénoliques des polyphénols par des groupements acétyles en les chauffant avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium.

Sous l'influence des alcalis et de l'eau à l'ébullition, les éthers sels des phénols, comme tous les éthers sels, se dédoublent en leurs composants.

Ethers des acides minéraux. — **Acide phénylsulfureux, sulfite acide de phényle** ; il n'est pas connu à l'état libre ; son sel de sodium $NaSO_2OC_6H_5$ se forme par action de SO_2 sur le phénol sodé. CH_3I réagit sur ce sel de sodium en donnant naissance au méthylsulfite de phényle $CH_3SO_2OC_6H_5$ (comp. B. 25, 1875). Les sels des acides arylsulfureux se forment par action du bisulfite de sodium sur les phénols ; un certain nombre d'entre eux, chauffés avec l'ammoniac, échangent leur groupement OSO_2Na contre le groupement NH_2 (C. 1901 II, 1136).

Acide phénylsulfurique, sulfate acide de phényle $C_6H_5.O.SO_3H$, inconnu à l'état libre : lorsqu'on tente de l'isoler, par action de l'acide chlorhydrique concentré sur ses sels, il se dédouble immédiatement en phénol et acide sulfurique. Son sel de potassium $C_6H_5.O.SO_3K$ forme des cristaux feuilletés peu solubles dans l'eau froide ; il est contenu dans l'urine des herbivores et, après absorption de phénol, dans l'urine de l'homme et du chien. On l'obtient synthétiquement en chauffant le phénol potassé avec le pyrosulfate de potassium en solution aqueuse (Baumann, B. 9, 1715) ainsi que par action du phénol en solution sulfocarbonique sur la chlorhydrine sulfurique $ClSO_3H$ en présence de pyridine et traitement consécutif à la potasse caustique (C. 1901 I, 313). Les acides phénylsulfuriques sont stables en milieu neutre et alcalin ; ils se dédoublent, par contre, très rapidement sous l'influence des acides minéraux à chaud. Le phénylsulfate de potassium se transforme intégralement lorsqu'on le chauffe en tube scellé en p-phénolsulfonate de potassium.

Ethers phényliques des acides phosphoriques. — Par action de PCl_3 et de $POCl_3$ sur le phénol, on obtient les composés suivants (A. 239, 310 ; 253, 120 ; B. 30, 2369) :

| | | | |
|--|-------------------|----------|-------------|
| Chlorure d'acide phénylphosphoreux | $C_6H_5O.PCl_2$ | E_{11} | 90° |
| Chlorure d'acide diphenylphosphoreux | $(C_6H_5O)_2PCl$ | » | 172° |
| Phosphite de triphényle | $(C_6H_5O)_3P$ | » | 220° |
| Chlorure d'acide phénylphosphorique | $(C_6H_5O)POCl_2$ | » | 121° |
| Chlorure d'acide diphenylphosphorique | $(C_6H_5O)_2POCl$ | E_{13} | 195° |
| Phosphate de triphényle, F. 49° | $(C_6H_5O)_3PO$ | E_{11} | 245° |

Ce dernier composé s'obtient le plus facilement en agitant une solution alcaline de phénol avec de l'oxychlorure de phosphore. Les deux chlorures d'acide phénylphosphoreux fixent le chlore en conduisant au tétrachlorure d'acide phénylphosphorique $C_6H_5OPCl_2$, et au trichlorure d'acide diphenylphosphorique $(C_6H_5O)_2PCl_2$.

Sulfophosphates de phénol, par exemple sulfophosphate de triphényle $(C_6H_5O)_3PS$, F. 53° , v. B. 31, 1094.

Silicates de phényle (B. 18, 1679).

Éthers phényliques des acides organiques monobasiques. — **Formiate de phényle** (J. pr. Ch. [2] 31, 467). **Orthoformiate de phényle** $CH(OC_6H_5)_3$, F. 76° , E. 263°, action du chloroforme sur le phénol potassé (B. 18, 2656).

Acétate de phényle $CH_3COOC_6H_5$, E. 195° (B. 18, 1716). **Orthoacétate de phényle** $CH_3C(OC_6H_5)_2$, F. 98° (B. 24, 3678).

Carbonates de phényle. — L'acide phénylcarbonique libre n'est pas connu : le **phénylcarbonate de sodium** $C_6H_5OCO_2Na$, par contre, s'obtient par action directe de CO_2 sur le phénol sodé, en particulier sous pression; c'est une poudre blanche décomposée par l'eau. Chauffé sous pression à $120-130^\circ$, il s'isomérisé immédiatement en *dérivé sodé de l'acide orthoxybenzoïque* $NaO C_6H_4COOH$, par une réaction analogue à celle qui conduit à l'acide phénolsulfonique à partir de l'acide phénylsulfurique (v. plus haut). Le phénylcarbonate de sodium chauffé à 190° avec le phénol sodé fournit un mélange de *salicylate disodique* (v. ce nom) et de phénol (B. 38, 1375).

Carbonate de phényle $CO(OC_6H_5)_2$, F. 78° , E. 168°; on l'obtient en chauffant le phénol avec l'oxychlorure de carbone à 150° , et, plus facilement, en faisant passer un courant de $COCl_2$ dans une solution de phénate de sodium (J. pr. Ch. [2] 17, 139; B. 17, 287; 35, 3434). Il cristallise dans l'alcool en aiguilles brillantes; chauffé avec la soude caustique à 200° , il se transforme en *salicylate de sodium* (v. ce nom). Chauffé avec NH_3 , il fournit de l'urée (B. 23, 694). Carbonates mixtes de phényle et d'alcoyles, par exemple **carbonate de phényle et d'éthyle** $CO_2(C_2H_5)(C_6H_5)$; ils se forment par action de l'éther chloroformique sur les sels de sodium des phénols ou par action des alcools sur le chloroformiate de phényle que l'on obtient lui-même en faisant réagir $COCl_2$ sur les phénols (C. 1899 II, 825); on les obtient également en chauffant le carbonate de phényle avec les alcools en présence d'urée (C. 1898 II, 476). Sous l'influence de la chaleur, ils perdent CO_2 en se transformant en éthers-oxydes mixtes du phénol (B. 42, 2237).

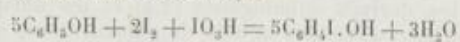
Ether diphenylthiocarbonique $C_6H_5OCSOC_6H_5$, F. 106° (B. 27, 3410; C. 1906 II, 1760). **Carbamate de phényle**, *phényluréthane* $NH_2COOC_6H_5$, F. 141° ; on l'obtient en faisant réagir le fulminate de mercure sur le phénol préalablement chauffé (B. 33, 51; A. 244, 43). **Phénylcarbamate de phényle** $C_6H_5NHCO_2C_6H_5$, F. 124° , action de l'isocyanate de phényle (p. 120) sur le phénol (B. 18, 875; 27, 1370). **Diphenylcarbamate de phényle** $(C_6H_5)_2NCOOC_6H_5$, F. 105° , action du phénol sur le chlorure de diphenylurée (B. 40, 1833). **Phénylthiocarbamate de phényle** $C_6H_5O.CSNHC_6H_5$, F. 148° , action du phénol sur le phénylsénevol à 280° (B. 29, 177). **Phénylimidocarbonate de phényle** $C_6H_5N:C(OC_6H_5)_2$, F. 136° , action du chlorure d'isocyanate de phényle (p. 121) sur le phénate de sodium (B. 28, 977). L'allophanate de phényle $(NH_2)_2CONHCOC_6H_5$, cristallisé, s'obtient en dirigeant des vapeurs d'acide cyanique dans le phénol.

Éthers phényliques des acides bibasiques. — **Oxalate de phényle** $(COOC_6H_5)_2$, F. 136° , E. 191° (B. 35, 3437). **Oxalate d'éthyle et de phényle** $COOC_2H_5.COOC_6H_5$, E. 236° , à partir du chlorure d'éthoxalyle (t. I). **Malonate de diphenyle**, F. 50° (B. 35, 3455). **Succinate de phényle**, F. 118° , E. 330° . **Fumarate de phé-**

nyle, F. 161°; il se dédouble, par distillation lente, en CO₂, cinnamate de phényle (v. ce nom) et stilbène (v. ce nom) (B. 18, 1948).

Dérivés de substitution des phénols.

Dérivés halogénés. — *Modes de formation.* 1. Le chlore et le brome réagissent très facilement sur les phénols; c'est ainsi que le brome précipite quantitativement de la solution aqueuse du phénol le [1 OH, 2,4,6]-tribromophénol. Le chlore et le brome se fixent en position ortho et para; on obtient d'abord les dérivés monohalogénés [1,2] et [1,4], puis le dérivé dihalogéné [1,2,4] et, enfin, le dérivé trihalogéné [1,2,4,6]. A 150-180°, le chlore et la vapeur de brome réagissent sur le phénol en donnant naissance à des quantités considérables d'o-chloro- et d'o-bromophénol (B. 27, R. 957). Le chlorure de sulfuryle agit comme chlorurant sur les phénols libres (mais non sur leurs éthers-oxydes) en fournissant le p-chlorophénol (C. 1898 I, 1051). Les dérivés iodés du phénol s'obtiennent par addition d'iode ou d'acide iodique à une solution de phénol dans la potasse caustique diluée (Kékulé, A. 137, 161):



ou par action d'iode et d'oxyde de mercure. Dans ce dernier cas, il se forme principalement le 2,4-diiodophénol.

2. Le chlore et le brome réagissent sur les acides phénolsulfoniques et phénolcarboniques en se substituant aux groupements SO₃H et CO₂H qui se trouvent en position o- et p- par rapport à l'oxhydyle phénolique (B. 42, 4361). 3. Le groupement NH₂ des anilines substituées peut être transformé en oxhydyle phénolique par l'intermédiaire des dérivés diazoïques correspondants: cette réaction permet d'obtenir des phénols monohalogénés purs. 4. Le groupement nitré des nitrophenols peut également être remplacé par un halogène, par transformation successive en amines et dérivés diazoïques. 5. Distillation des acides phénolcarboniques substitués sur la chaux ou la baryte.

Propriétés. 1. L'introduction d'un atome d'halogène dans la molécule des phénols a pour résultat d'accroître considérablement le caractère acide de la molécule: c'est ainsi, p. ex., que le trichlorophénol se dissout très facilement dans les carbonates alcalins. 2. Sous l'influence de la potasse à température de fusion, l'halogène des phénols halogénés est substitué par un oxhydyle (p. 206). Il est à remarquer toutefois que dans cette réaction et, en particulier, à haute température, l'oxhydyle ne prend pas toujours la place même de l'atome d'halogène éliminé: il se produit une migration intramoléculaire conduisant à des isomères stables; c'est ainsi, p. ex. que les trois chlorophénols fournissent tous trois de la résorcine; il s'ensuit que la fusion avec la potasse ne constitue en aucun cas un procédé de détermination de la constitution de ces composés.

3. L'amalgame de sodium réduit les phénols halogénés en phénols correspondants.

4. L'acide nitreux réagit sur les phénols bromés en substituant les atomes

de brome qui se trouvent en position o- ou p- par rapport à l'oxyhydre phénolique par des groupements NO_2 (*J. pr. Ch.* [2] 61, 361; A. 333, 346).

Dérivés monohalogénés des phénols. — Les monochlorophénols se distinguent, en particulier, par une odeur désagréable et persistante. Par fusion avec la potasse caustique, les bromo- et iodophénols qui sont attaqués à température plus basse que les chlorophénols, fournissent les dioxybenzènes correspondants. Plus la température de fusion des dérivés o- et p- est élevée et plus forte est la proportion de résercine ou m-dioxybenzène qui prend naissance : les trois monochlorophénols fournissent de la résercine :

| | ORTHO | | MÉTA | | PARA | |
|--------------------|----------|------|------|------|------|-----------------|
| | F. | E. | F. | E. | F. | E. |
| Chlorophénol . . . | 7° | 176° | 28° | 212° | 44° | 217° |
| Bromophénol . . . | liquide. | 193° | 32° | 236° | 66° | 238° |
| Iodophénol . . . | 43° | — | 40° | — | 94° | — (B. 20, 3019) |

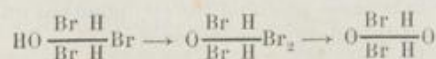
Iodanisols et iodophénétols, v. B. 29, 997, 1409, 2595.

Dérivés polyhalogénés des phénols. — Par substitution directe, on obtient principalement les dérivés dihalogénés [2,4] et les dérivés trihalogénés [2,4,6]; par action prolongée des agents de chloruration, on obtient finalement un tétrachlorophénol (C. 1903 I, 232). — Ioduration du phénol, v. C. 1901 I, 1004; 1902 I, 638, 868.

[2,4]-Dichlorophénol F. 43°, E. 210° [2,4,6]-Trichlorophénol F. 68°, E. 244°.
 [2,5]-Dichlorophénol » 58°, » 211° [2,4,6]-Tribromophénol » 92° —
 [2,4]-Dibromophénol » 40° — [2,3,5]-Tribromophénol » 92° (B. 39, 4251).
 [2,4]-Diiodophénol » 72° — [2,4,6]-Triiodophénol » 156° —
 [3,5,6]-Triiodophénol » 114° (C. 1904 I, 266).
 [2,3,4,6]-Tétrachloroph. F. 70° (B. 37, 4013). Pentachloroph. F. 186° (B. 28, H. 150).
 [2,3,4,6]-Tétrabromoph. » 120° (A. 137, 209). Pentabromoph. » 225°.

Les sels d'argent du tribromophénol et d'un certain nombre d'autres phénols polyhalogénés existent sous deux modifications : forme labile rouge orangé et forme stable blanche. La cause de cette allotropie n'est pas encore connue (B. 40, 4875).

Les tri-, tétra-, pentachloro- et bromophénols fixent le chlore et le brome en se transformant en *cétodi-* et *cétotétrahydrobenzènes* chlorés et bromés qui, par réduction, régénèrent les phénols halogénés (B. 37, 4010). Le brome réagit encore sur le tribromophénol en conduisant au bromure de tribromophénol $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_5\text{O}$, F. 148° (A. 302, 133; C. 1902 H, 358), qui régénère facilement le tribromophénol et s'isomérisse, d'autre part, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré en tétrabromophénol $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_4(\text{OH})$ et enfin, par digestion avec l'acétate de plomb, se transforme en dibromoquinone (p. 256); il répond donc à la constitution d'un *p-cétodihydro-tétrabromobenzène* (B. 33, 673; C. 1902 I, 469) :

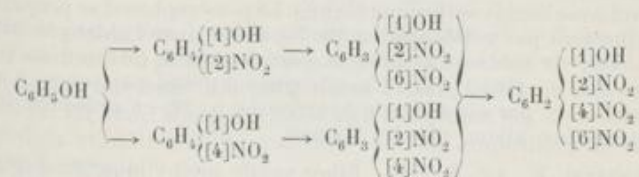


Le trichlorophénol s'oxyde par action de l'acide nitrique en dichloroquinone (C. 1908 I, 1776).

Nitrophénols.

Les phénols, aussi bien que les amines phénoliques, se nitrent avec la plus grande facilité. L'introduction de groupements nitrés dans la molécule des phénols augmente considérablement le caractère acide de ces composés. Les nitrophénols décomposent les carbonates alcalins (v. cependant C. 1898 II, 596). Le trinitrophénol jouit de toutes les propriétés d'un véritable acide; son chlorure, le chlorure de picryle $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ régénère par action de l'eau le trinitrophénol (p. 83). Le noyau benzénique des nitrophénols peut être facilement substitué par les halogènes tandis qu'au contraire les carbures nitrés ne se laissent que difficilement chlorer.

Les groupements nitrés se fixent en ortho et para par rapport à l'oxydyle; ils se fixent, au contraire, en méta l'un par rapport à l'autre, comme l'indique le schéma suivant :



Les nitrophénols libres, composés incolores ou faiblement colorés en jaune, doivent être envisagés comme de véritables phénols; leurs sels, au contraire, dont la couleur varie du jaune intense au rouge dérivent, de la même manière que les dérivés nitrés acycliques, d'un acide nitronique

hypothétique, répondant à la formule suivante: $O=C_6H_4=N \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$ et auquel

on a donné le nom de forme aci-nitrophénol (B. 39, 1084).

Une preuve à l'appui de cette conception nous est fournie par le fait que les éthers oxydes des nitrophénols existent sous deux modifications isomères (B. 39, 1073). A côté des éthers oxydes normaux des nitrophénols, composés incolores, on obtient, en effet, par action des dérivés halogénés alcooliques sur les sels d'argent des nitrophénols, des éthers oxydes instables colorés en rouge intense qui se transposent spontanément en éthers oxydes isomères incolores et que l'eau saponifie très rapidement en régénérant les nitrophénols. Ces éthers oxydes labiles correspondent aux sels fortement colorés des nitrophénols et répondent très vraisem-

blablement à la forme quinonique $O=C_6H_4=N \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix}$. En ce qui concerne les m-nitrophénols, on n'a pu jusqu'à présent obtenir que des éthers normaux incolores et ce fait concorde avec la non-existence des m-quinones.

Mononitrophénols. $NO_2C_6H_4OH$. — Les o- et p-mononitrophénols prennent naissance par action de l'acide nitrique étendu sur le phénol; à froid on obtient principalement le dérivé para et en proportion d'autant plus forte

que la température est plus basse, c'est ainsi qu'à -67° , en employant l'étincelle électrique, il se forme environ cinq fois plus de dérivé para qu'à -40° (C. R., 116, 817). On sépare le dérivé ortho du dérivé para par distillation à la vapeur d'eau, le dérivé para n'étant pas entraînable. On peut également effectuer la nitration du phénol par action du bioxyde d'azote en présence de SO_2H_2 (B. 24, R. 722).

L'o-nitrophénol s'obtient également à côté d'une petite quantité de dérivé para en chauffant le nitrobenzène avec la potasse caustique sèche (p. 79) ou en dirigeant un courant d'air dans le produit d'action du sodium métallique sur le nitrobenzène. Les o- et p-nitrophénols se forment, d'autre part, lorsqu'on chauffe les chloro- et bromonitrobenzènes correspondants avec une solution de potasse à 120° ; le m-bromonitrobenzène reste inattaqué dans ces conditions (p. 82). De la même façon, les o- et p-nitrophénols prennent naissance lorsqu'on chauffe les nitro-anilines correspondantes avec les alcalis (p. 126). Le m-nitrophénol se prépare à partir de la m-nitroaniline, obtenue elle-même à partir du dinitrobenzène ordinaire, par ébullition du sulfate de diazonium correspondant avec l'acide sulfurique étendu. Le p-nitrophénol se prépare encore synthétiquement par condensation de l'acétone avec l'aldéhyde nitromalonique (p. 47); on l'obtient également par oxydation nitrique du p-nitrosophénol (p. 223) (C. 1903 I, 144). L'o-nitrophénol prend naissance, à côté des polynitrophénols, par nitration du benzène (v. p. 78) en présence de nitrate de mercure (Brev. allem. 194.883, 214.045).

o-Nitrophénol, F. 45° , E. 214° . Ether oxyde méthylique, F. $+9^{\circ}$, E. 265° .
 m-Nitrophénol, „ 96° , „ — Ether oxyde méthylique, „ 38° , „ 254° .
 p-Nitrophénol, „ 114° , „ — Ether oxyde méthylique, „ 48° , „ 260° .

Les o- et m-nitrophénols forment des cristaux jaunes; le dernier est assez soluble dans l'eau. Le dérivé ortho est doué d'une odeur caractéristique et possède une saveur douceâtre; son sel de sodium forme des prismes rouge sombre. Le p-nitrophénol cristallise dans l'eau chaude en aiguilles incolores, son sel de potassium cristallise avec $2\text{H}_2\text{O}$ en aiguilles jaune d'or. Les nitrophénols se combinent à HgO ou à l'acétate de mercure en fournissant, tout d'abord, les sels de mercure vrais des phénols ($\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Hg}$), qui, par migration de l'atome de mercure sur le noyau, se transforment en **mercurinitrophénols**: ces derniers composés fournissent facilement des **mercurianhydrides** fortement colorés qui répondent vraisemblablement à la formule

$\text{O}:\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{NO} \\ \diagdown \text{Hg} \end{matrix} \text{O}$ (B. 39, 1105). Par bromuration du p-nitrophénol, on obtient le

[10H,2,6,4]-dibromo-p-nitrophénol, F. 141° ; le [4,6]-dibromo-2-nitrophénol, F. 117° , se forme par action du nitrite d'éthyle en solution alcoolique sur le [2,4,6]-tribromophénol, comp. p. 218; substitution du brome par le groupement nitré dans les bromophénols.

Dinitrophénols ($\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$. α - ou [10H,2,4]-Dinitrophénol, F. 114° et β - ou [10H,2,6]-dinitrophénol, F. 64° ; ils se forment par nitration du phénol et de l'o-nitrophénol; le dérivé α s'obtient également à partir du p-nitrophénol, et, en outre, par action du ferriocyanure de potassium en milieu alcalin sur le m-dinitrobenzène. L'éther-oxyde α -méthylique, F. 86° , se transforme par action de l'ammoniac à chaud en [1NH₂,2,4]-dinitraniline (comp. acide picrique). Par nitration du [1,3]-nitrophénol, on obtient les trois dinitrophénols isomères qui fondent respectivement à 104° , 134° et 141° (C. 1903 I, 599). Par nitration

plus profonde, ils se transforment en *trinitrophénols* et *trinitrorésorcine* (p. 241). Le **dinitrophénétol** sym. $C_6H_2O[1]C_6H_3[3,5](NO_2)_2$, F. 96°, s'obtient par action de l'éthylate de sodium sur le trinitrobenzène (C. 1906 I, 833).

Trinitrophénols. — **Acide picrique** $(NO_2)_3C_6H_2.OH$, F. 122°; on le prépare par nitration du phénol, des [1,2]-et [1,4]-nitrophénols et des deux dinitrophénols; on l'obtient, en outre, par oxydation du trinitrobenzène sym. à l'aide de ferricyanure de potassium et cette réaction permet de lui attribuer la formule d'un [1OH,2,4,6]-trinitrophénol. Il prend enfin naissance par action de l'acide nitrique sur un grand nombre de combinaisons organiques, p. ex. l'indigo, l'aniline, la résine, la soie, le cuir, la laine, etc...

Historique. — Woulfe obtint en 1741 par action de l'acide nitrique sur l'indigo un liquide teignant la soie en jaune. En 1799, Welter, en nitrant la soie, prépara l'acide picrique pur par action de l'acide nitrique sur la soie; le produit qu'il isola fut désigné sous le nom d'*amer de Welter*. Liebig lui donna le nom d'*acide carbazotique* et Dumas, qui en fit l'analyse, le nom d'*acide picrique*, de πικρῶς, amer. Laurent, en 1842, le reconnut pour un dérivé du phénol.

Propriétés physiques. L'acide picrique cristallise dans l'eau chaude et l'alcool en feuillets ou prismes jaunes et possède une saveur extrêmement amère. Il se dissout dans 160 part. d'eau froide, assez facilement dans l'eau chaude. En bain acide il teint la soie et la laine en une belle teinte jaune à reflets verdâtres. Il se sublime sans décomposition lorsqu'on le chauffe prudemment.

Propriétés chimiques. — L'acide picrique se combine à un grand nombre d'hydrocarbures à noyau benzénique tels que le benzène, le naphthalène, l'anthracène, en fournissant des combinaisons cristallisées qui peuvent être avantageusement utilisées à la caractérisation et à la séparation des carbures aromatiques élevés dans la série. Par action de PCl_5 , l'acide picrique fournit le **chlorure de picryle** (p. 83). Lorsqu'on fait bouillir une solution de picrate de baryum avec de l'hydrate de baryte, il se forme de l'acide cyanhydrique. Chauffé avec une solution aqueuse de chlorure de chaux, il donne naissance à la chloropicrine $CCl_3(NO_2)$ (t. I). Par action du cyanure de potassium sur l'acide picrique, on obtient le **picrocyaninate** ou **isopurpurate de potassium** $C_6H_2N_2O_6K$, feuillets bruns à reflets vert doré, qui a été utilisé autrefois sous le nom de *grenat soluble*. L'acide isopurpurique, que l'on isole de son sel de potassium par action de l'acide phosphorique, est un composé de couleur violet foncé et qui, comme le montre l'étude de ses produits de décomposition, répond à la formule suivante: $C_6[2,6](CN)_2[1,3](NO_2)_2[4,5](OH)(NHOH)$. Les *o,p*- et *o,o*-dinitrophénols et autres dérivés des polynitrophénols réagissent avec le cyanure de potassium de la même manière que l'acide picrique (B. 37, 1843, 4388; 38, 3538, 3938).

Sels et éthers: le **sel de potassium** $C_6H_2(NO_2)_3.OK$ cristallise en aiguilles jaunes solubles dans 260 parties d'eau à 15°. Le **sel de sodium** se dissout dans 10 part. d'eau à 15° et est séparé de ses solutions par addition de carbonate de soude dissous. Le **sel d'ammonium** s'obtient sous forme de grandes aiguilles et est utilisé à la fabrication des mélanges explosifs. Sous l'influence de la chaleur ou d'un simple choc, tous les sels de l'acide picrique explosent avec une extrême violence.

Ether oxyde méthylique, F. 65°; il se forme par nitration de l'anisol. **Ether**

oxyde éthylique, F. 78°; ces deux éthers oxydes, de même que le trinitrobenzène (p. 81), fournissent des sels d'addition avec les alcoolates de sodium (C. 1898 II, 284). Ether méthylique de l'aci-trinitrophénol $O:C_6H_2(NO_2)_2:N \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix}$, F. 40-42°; éther éthylique, F. 52°.

β -Trinitrophénol, F. 96°, γ -trinitrophénol, F. 117°; on les prépare par nitration des dinitrophénols obtenus à partir du m-nitrophénol.

Tétranitrophénol, F. 130°, aiguilles jaune d'or; on l'obtient par oxydation de la diquinoxyltrioxime (p. 260); c'est un composé très explosif (B. 30, 184). Tétranitroanisole, F. 154° (C. 1904 II, 205).

Nitrocrésols. — o-Nitro-p-crésol $NO_2[2]CH_3[4]C_6H_3OH$, F. 77° et p-nitro-o-crésol, F. 118°; on les obtient directement à l'état de pureté à partir des nitrotoluidines correspondantes; l'o-nitro-p-crésol s'obtient facilement par nitration du carbonate de p-crésol et saponification de la combinaison formée (C. 1909 I, 965). L'acide sulfurique fumant le dédouble avec formation d'acide acétyl-acrylique, comp. p. 51 et B. 42, 577. Par nitration plus profonde de l'éther oxyde méthylique de l'o-nitro-p-crésol et du p-nitro-o-crésol, on obtient des dérivés o-dinitrés (B. 34, 2238). De même, la nitration de l'o- et du p-crésol fournit facilement des dérivés dinitrés (B. 15, 1858), parmi lesquels le [2,6]-dinitro-p-crésol, F. 84°, est utilisé industriellement sous forme de son sel de sodium comme matière colorante jaune orangé sous le nom de *orangé Victoria* ou *substitut de safran*. Le dinitro-o-crésol est employé sous forme de solutions de ses sels comme agent de destruction des insectes et en particulier du *Bombyx monaca*; il se trouve dans le commerce sous le nom d'*antinonine* (B. 27, B. 316). Par nitration du m-crésol, on obtient un trinitrocrésol $(NO_2)_3C_6H(CH_3)OH$, F. 106°, qui se forme également à partir de l'acide nitrococcussique (v. ce nom) ou par nitration du thymol (p. 211) (C. 1901 II, 441). Tétranitro-m-crésol, F. 175° (C. 1908 I, 724); nitroxylnols, v. B. 42, 2917; C. 1904 II, 1213.

Dérivés nitrohalogénés des phénols. — Par action des halogènes sur les nitrophénols ou par nitration des phénols halogénés, on obtient de nombreux nitrophénols halogénés (comp. C. 1899 I, 201).

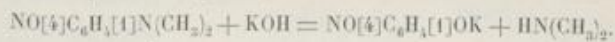
Il est intéressant de remarquer que le p-nitro-o-iodanisole $C_6H_3[4]NO_2[2]I[1]OCH_3$ s'obtient par nitration aussi bien de l'o- que du p-iodanisole; dans ce dernier cas, il se produit une migration de l'atome d'iode (B. 29, 997).

Nitrosophénols.

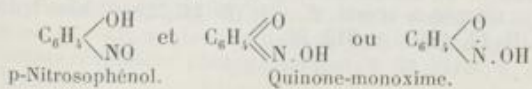
Les nitrosophénols prennent naissance: 1. par action de l'acide nitreux sur les phénols (Baeyer, B. 7, 964), les monophénols conduisant uniquement à des dérivés mononitrosés tandis que les métadiphénols, comme p. ex. la résorcine, fournissent des dérivés dinitrosés:

a) On fait réagir sur les phénols l'acide nitreux obtenu par action de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide acétique sur les nitrites alcalins (B. 7, 967; 8, 614). b) Les nitrites des métaux lourds sont décomposés par les phénols eux-mêmes (B. 16, 3080). c) Action du sulfate acide de nitrosyle $NO.O_2SO_2H$ sur les phénols (A. 188, 353; B. 21, 429). d) Action du nitrite d'amyle sur les dérivés sodés des phénols (B. 17, 803); action du nitrite d'éthyle sur les phénols trisubstitués, v. A. 311, 363.

2. Action des alcalis à l'ébullition sur les p-nitrosoalcoylamines, telles que la nitrosodiméthylaniline (p. 129) :



3. Action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur les quinones en solution aqueuse ou alcoolique, l'hydroxylamine libre réduisant les quinones en hydroquinones (B. 17, 2061). Ce dernier mode de formation vient à l'appui de l'hypothèse que les nitrosophénols ne sont que des quinones-monoximes (Goldschmidt, B. 17, 801). Il résulte de là que l'on peut attribuer au p-nitrosophénol ou quinone-monoxime, l'une des trois formules de constitution suivantes (comp. quinones, p. 251) :



o-Nitrosophénol HO.C₆H₄[2]NO: l'o-anisidine (p. 224) s'oxyde, sous l'influence de l'acide de Caro, en **o-nitrosoanisol** CH₃OC₆H₄[2]NO, F. 103°, par une réaction identique à celle qui conduit de l'aniline au nitrosobenzène (p. 86); l'o-nitrosoanisol, saponifié par le bisulfate, fournit l'o-nitrosophénol dont le sel de sodium forme des feuillets rouge sombre (B. 35, 3036).

p-Nitrosophénol, quinone-monoxime. — Il se forme également par action de la soude caustique sur le nitrosobenzène (p. 87) (B. 33, 1954); il cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles incolores brunissant rapidement et, dans l'éther, en grands feuillets brun vert. Il se dissout en vert clair dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sous l'influence de la chaleur, il fond en se décomposant. Le sel de sodium cristallise avec 2H₂O en aiguilles rouges.

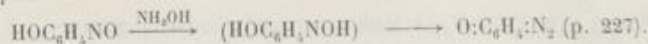
La formation du nitrosophénol par action de l'acide nitreux sur le phénol ou à partir des nitroso-dialcoylanilines vient à l'appui de la formule nitrosophénol; il en est de même de l'oxydation par l'acide nitrique ou par le ferricyanure de potassium en solution alcaline: on obtient dans les deux cas du p-nitrosophénol.

On peut, au contraire, citer en faveur de la formule quinonique la formation du nitrosophénol par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur la quinone et sa transformation en quinonedioxime, la formation d'éthers hypochloreux tels que C₆H₄(O)NOCl par action de l'acide hypochloreux sur le nitrosophénol et enfin le caractère faiblement basique des nitrosophénols (B. 18, 3198; 19, 280). Le nitrosophénol conduit par méthylation non pas au nitrosoanisol, mais bien à la quinoneméthoxime O:C₆H₄:NOCH₃, F. 83°. Le **p-nitrosoanisol** CH₃OC₆H₄[4]NO, F. 23°, se forme par oxydation à l'aide d'acide oxysulfurique (acide de Caro) de la p-anisidine ou par action du perchlorure de fer sur la p-anisol-hydroxylamine (B. 37, 44); l'acide sulfurique étendu le saponifie facilement avec production de p-nitrosophénol (B. 35, 3034).

Il est possible que les nitrosophénols libres répondent à la formule quinonique, les sels dérivant, au contraire, de la forme phénolique (comp. B. 32, 3101).

Les nitrosophénols peuvent être transformés en nitrosoanilines (p. 128). L'acide chlorhydrique transforme le nitrosophénol en dichloro-aminophénol.

Par action de l'acide nitreux, ou bien de l'hydroxylamine, il se forme du p-diazophénol :



D'une manière analogue, le nitrosophénol fournit avec les amines des dérivés azoïques (p. 229). La phénylhydrazine le réduit en aminophénol (B. 29, R. 294) ; action des dérivés du diazobenzène, v. B. 32, 2935 ; A. 312, 211. Lorsqu'on ajoute à un mélange de nitrosophénol et de phénol une petite quantité d'acide sulfurique concentré, on observe l'apparition d'une coloration rouge sombre qui, par addition de potasse caustique, passe au bleu foncé (Réaction de Liebermann : p. 207).

Nitroso-o-crésol, F. 134°, à partir de l'o-crésol (p. 210) et aussi de la toluquinone (p. 255) ; **nitroso-m-crésol**, F. 155° (B. 21, 729 ; C. 1900 I, 120). **Nitroso-thymol**, F. 160° (B. 17, 2061 ; A. 310, 89).

Aminophénols (amidophénols)

Les aminophénols prennent naissance par réduction des nitro- et des nitrosophénols, ou des dérivés oxyazoïques (p. 228 ; B. 38, 2752). Les polynitrophénols se réduisent, partiellement sous l'influence du sulfure d'ammonium, intégralement par action de l'étain et de l'acide chlorhydrique, en dérivés aminés correspondants (p. 92). Méthodes spéciales de formation, v. m- et p-aminophénol.

Propriétés. — Les aminophénols libres se décomposent facilement, en particulier à l'air humide et à la lumière. Le caractère acide des phénols se trouve affaibli par la présence des groupements amines (v. cependant C. 1903 II, 717).

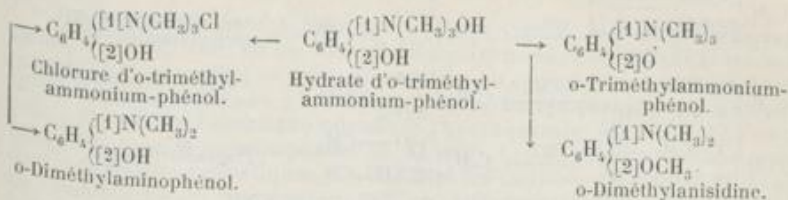
Les o-aminophénols, de même que les o-phénylenediamines (p. 132), donnent facilement naissance à des dérivés hétérocycliques, *anhydrobases*, *benzoxazols* correspondant aux *benzimidazols* (v. ce nom). On obtient des combinaisons analogues à partir des o-aminothiophénols (p. 233) : les *benzothiazols* (v. ce nom).

o-Aminophénol $\text{NH}_2\text{[2]C}_6\text{H}_4\text{[1]OH}$, F. 170°, peu soluble dans l'eau. **o-Anisidine** $\text{NH}_2\text{[2]C}_6\text{H}_4\text{[1]OCH}_3$, E. 218°.

Oxyde d'o-iminodiphényle, phénoxazine $\text{O} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{NH}$; ce composé sera étudié au chapitre des combinaisons hétérocycliques, en même temps que la thio-diphénylamine, l'hydrophénazine et la phénazine ; v. également pyrocatechine (p. 237).

Méthylation du groupement NH_2 de l'o-aminophénol (B. 23, 216). Lorsqu'on traite l'o-aminophénol en solution dans l'alcool méthylique par l'iode de méthyle et les alcalis, puis, la méthylation terminée, par l'acide iodhydrique, on obtient l'iodeure d'une base ammonium et, par action ultérieure d'oxyde d'argent humide, l'hydrate d'ammonium quaternaire correspondant. A 105°, cet hydrate perd de l'eau et se transforme en une combinaison ammonium cyclique analogue à la bétaine (v. t. I) : l'o-triméthylammoniumphénol, qui, chauffée à haute température, s'isomérisé en o-diméthylanisidine. Le chlorhydrate de la

base ammonium se décompose par distillation en chlorure de méthyle et o-diméthylaminophénol, F. 45°.



o-Méthylaminophénol $\text{CH}_3\text{NH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{OH}$, action de l'acide chlorhydrique sur l'o-méthylanisidine $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NHCH}_3)\text{OCH}_3$; son sulfhydrate, mélangé avec l'hydroquinone (p. 43), se trouve dans le commerce sous le nom d'*ortol* et est utilisé comme révélateur photographique (B. 32, 3514); v. également *métol*, C. 1903 I, 1129.

o-Oxéthylanisidine $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{OCH}_3$, E. 305°, action de l'éthylènechlorhydrine sur l'o-anisidine.

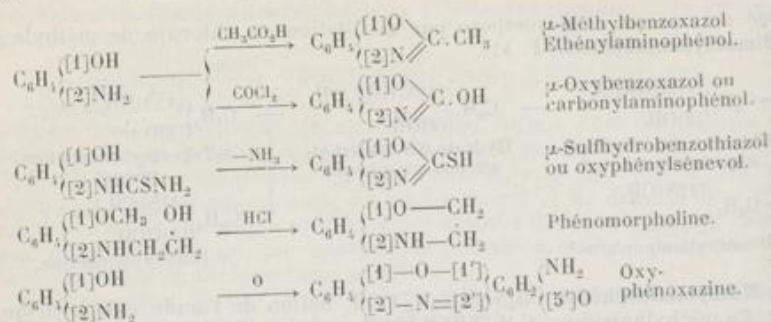
o-Formylaminophénol $\text{CHO}\cdot\text{NH}\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, F. 129°, action de l'acide formique sur l'o-aminophénol; il se forme à côté d'*anthranile* (v. ce nom) par oxydation à l'aide d'acide oxysulfurique de l'o-aminobenzaldéhyde, vraisemblablement par suite d'une isomérisation de l'*o-hydroxylaminobenzaldéhyde* $\text{CHO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NHOH}$; chauffé à 160-170°, il se transforme en *benzoxazol* (B. 36, 2042). o-Aminophénols acidylés, v. C. 1907 I, 806.

o-Oxyphényluréthane $\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{OH}$, F. 86°; elle se forme dans la réduction du carbonate d'o-nitrophényle et d'éthyle par transposition du carbonate d'o-aminophényle et d'éthyle $\text{NH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{O}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, qui prend intermédiairement naissance; chlorhydrate, F. 151° (C. 1900 I, 413; 1904 II, 94, 695). Cette transformation des dérivés O-acidylés des o-aminophénols en dérivés N-acidylés isomères constitue une réaction absolument générale. Elle s'effectue avec une telle facilité que les O-acidyl-o-aminophénols ne peuvent pas la plupart du temps être isolés (v. transpositions analogues des o-oxybenzylamines et des alcools o-aminobenzylés et A. 332, 469; 364, 447).

o-Oxyphénylurée $\text{NH}_2\text{CONH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{OH}$, F. 154°. **o-Oxyphénylthio-urée** $\text{NH}_2\text{CSNH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{OH}$, F. 161°.

o-Oxydiphénylamine $\text{OH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, F. 70°, action du peroxyde d'acétyle ou de benzoyle sur la diphenylamine (B. 42, 4003).

Réactions de condensation des o-aminophénols. — 1. L'o-aminophénol se combine aux acides organiques en donnant naissance aux benzoxazols, par exemple avec l'acide acétique, on obtient le *p-méthylbenzoxazol*; 2. l'o-aminophénol se combine de la même façon à l'oxychlorure de carbone en conduisant au *p-oxybenzoxazol* ou *carbonylaminophénol*. Cette dernière combinaison se forme également par action de la chaleur sur l'*o-oxyphénylurée* (v. plus haut); 3. l'o-oxyphénylthio-urée (v. plus haut) donne, par une réaction analogue, naissance à l'*o-oxyphénylsénevol*. 4. L'o-oxéthylanisidine (v. plus haut) se transforme, lorsqu'on la chauffe avec l'acide chlorhydrique, en *phénomorpholine* (v. ce nom). 5. Les agents d'oxydation oxydent l'o-aminophénol en *oxyphénoxazine* (v. ce nom). L'o-aminophénol se condense avec la pyrocatechine (p. 237) en fournissant la *phénoxazine* (v. ce nom).



m-Aminophénol, F. 122°; on l'obtient à partir du m-nitrophénol (B. 11, 2101), à partir du dérivé oxamique de la m-phénylenediamine (B. 28, R. 30), par fusion de l'acide métanilique (p. 199) avec la soude caustique (B. 32, 2112) et en chauffant la résorcine avec le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque à 200°. **Monoalcoyl-m-aminophénols** (B. 27, R. 953; comp. B. 22, R. 622). **Diméthyl-m-aminophénol** $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, F. 87°; **diéthyl-m-aminophénol**, E. vers 280°. Le m-aminophénol et ses dérivés alcoylés servent de matières premières à la fabrication des matières colorantes du groupe des *rhodamines* (v. ce nom). Action de l'oxychlorure de carbone sur les alcoyl-m-aminophénols, v. B. 29, 501. **Hydrate de m-triméthylammonium-phénol** $\text{C}_6\text{H}_4(1)\text{OH}(3)\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$, v. B. 29, 1533.

p-Aminophénol; il fond à 184° en se décomposant et se sublimant. On l'obtient 1. à partir du p-nitrophénol; 2. à partir de la β -phénylhydroxylamine (p. 90); 3. par action du courant électrique sur le nitrobenzène en solution sulfurique; méthode de formation basée sur la transposition de la β -phénylhydroxylamine intermédiairement formée (C. 1904 II, 4013); 4. par élimination de CO_2 dans l'acide 5-aminosalicylique; 5. en chauffant le p-chlorophénol avec l'ammoniaque en présence de cuivre (C. 1909 I, 600). Il s'oxyde sous l'influence de l'oxyde d'argent en quinone-mono-imine (p. 260). L'acide chromique ou PhO_2 et l'acide sulfurique l'oxydent en quinone. Le p-aminophénol ou ses dérivés de substitution halogénés soumis à l'action du chlorure de chaux donnent naissance à des chloriminoquinones. Le p-aminophénol réagit sur les aldéhydes et les cétones en solution dans l'acide acétique étendu de la même manière et presque aussi facilement que la phénylhydrazine (B. 27, 3005).

Ethers oxydes du p-aminophénol; ils prennent naissance par réduction des éthers oxydes du p-nitrophénol (B. 34, 1935) et par transposition de la β -phénylhydroxylamine sous l'influence de l'acide sulfurique alcoolique (B. 33, 3602). **Ether méthylique**, *p-anisidine*, F. 56°, E. 246°.

p-Aminophénétole, *p-phénétidine* $\text{NH}_2(4)\text{C}_6\text{H}_4(1)\text{OC}_2\text{H}_5$, E. 212°; **p-acétamidophénétole** $\text{CH}_3\text{CONH}(4)\text{C}_6\text{H}_4(1)\text{OC}_2\text{H}_5$, F. 135°, action de l'acide acétique cristallisable à l'ébullition sur la p-phénétidine, utilisé comme antipyrétique sous le nom de **phénacétine**. La phénacétine donne lieu à une réaction remarquable; l'acide sulfurique à 80-90 p. 100 la dédouble en éther acétique et p-aminophénol (A. 309, 233). Par action prolongée d'anhydride acétique en excès à l'ébullition (B. 31, 2788), la phénacétine se transforme en **diacétylphénétidine** $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$, F. 54°, E. 182°, qui jouit des mêmes propriétés antipyrétiques que la phénacétine, aussi bien d'ailleurs que la **p-éthoxyphénylsuccinimide**, *pyrontine* $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$, F. 155°, qui ne semble pas cependant

présenter les mêmes inconvénients que la phénacétine (B. 29, 84). **p-Phénéto-carbamide**, *dulcine* $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{NH}[\text{4}]\text{C}_6\text{H}_4[\text{1}]\text{OC}_2\text{H}_5$ (B. 28, R. 78, 83), saveur sucrée intense.

m-Oxydiphénylamine $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}[\text{3}]\text{C}_6\text{H}_4[\text{1}]\text{OH}$, F. 82°, E. 340° et **p-oxydiphénylamine**, F. 70°, E. 330°; on les obtient respectivement en chauffant la resorcine (p. 240) et l'hydroquinone avec de l'aniline en présence de chlorure de zinc (B. 22, 2909; homologues, v. C. 1902 I, 578). **p₂-Dioxydiphénylamine** $\text{NH}[\text{C}_6\text{H}_4[\text{4}]\text{OH}]_2$, F. 174°; on l'obtient en chauffant l'hydroquinone (p. 243) avec l'ammoniaque ou avec le p-aminophénol (B. 32, 689). Les oxydiphénylamines possèdent des relations génétiques étroites avec les matières colorantes du groupe de l'indophénol (v. quinones p. 263). **p₂-Aminoxydiphénylamine** $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, F. 166°; elle se forme par réduction du dérivé nitré correspondant (B. 42, 1080) ou par oxydation d'un mélange de p-phénylènediamine et de phénol à l'aide d'hypochlorite en présence de sels de cuivre (C. 1909 I, 145). La solution alcaline de la p-amino-p-oxydiphénylamine se colore rapidement en bleu avec formation d'indamine (p. 265). **p₂-Diméthylamino-oxydiphénylamine** $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OH}$, F. 161°, v. B. 35, 3085.

Diaminophénols. — **[2,4]-Diaminophénol** $(\text{NH}_2)_2[\text{2,4}]\text{C}_6\text{H}_3[\text{1}]\text{OH}$; on l'obtient à partir du [2,4]-dinitrophénol, par réduction électrolytique du m-dinitrobenzène ou de la m-nitraniline en milieu sulfurique (B. 26, 1848). La base libre est très instable, les sels sont utilisés en photographie comme révélateur sous le nom d'*amidol*. Les [4,5]- et [2,5]-**diaminophénols** se forment à partir des nitroaminophénols que l'on obtient eux-mêmes par action de l'acide sulfurique sur les o- et p-nitrodiazoimides (p. 157) (B. 30, 2096; 31, 2403). **m-Anilino-p-phéné-**

tidine $\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}[\text{3}]\text{C}_6\text{H}_3[\text{1}]\text{OC}_2\text{H}_5$; formation, v. plus loin hydrazinophénols.

Acide picramique, [2]-amino-[4,6]-dinitrophénol $(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$, F. 165°, aiguilles rouges; on l'obtient par réduction de l'acide picrique à l'aide de NH_4SH alcoolique ou de l'hydrosulfite de sodium. Autres dinitro-p-aminophénols, v. B. 38, 1593.

[2,4,6]-Triaminophénol $(\text{NH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$; il se forme par action de l'iode de phosphore ou de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur l'acide picrique (B. 16, 2500), ou par réduction du phénoltrisazobenzène (p. 230). Séparé de ses sels à l'état libre, il se décompose très rapidement. Il se combine à trois équivalents d'acide en fournissant des sels bien cristallisés. Le sel $\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{NH}_2)_3\text{3H}$ cristallise en aiguilles incolores. Ses sels colorent en bleu les solutions faiblement alcalines. Lorsqu'on ajoute du perchlorure de fer à une solution du chlorhydrate, celle-ci se colore en bleu foncé et il se sépare des aiguilles bleu brun à éclat métallique de chlorhydrate d'amino-diiminophénol ou diaminokinoquone-imine (p. 261) qui se dissolvent dans l'eau avec une belle coloration bleue. La réduction de la diquinoyltrioxime conduit à un triaminophénol isomère (B. 30, 183).

[2,3,4,5]-Tétraamino-anisol $(\text{NH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2\text{OCH}_3$ (B. 25, 282).

Diazophénols. — **Chlorures de diazophénols** $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{Cl}$; ils s'obtiennent par action de l'acide nitreux sur les chlorhydrates d'aminophénols. Les sels de diazonium poly-halogénés, -nitrés et -sulfonés fournissent facilement avec les acides faibles tels que l'acide acétique et l'acide carbonique, par remplacement d'un atome d'halogène, d'un groupement NO_2 ou d'un groupement SO_3H en position o- ou p- par un hydroxyle, des diazophénols substitués (B. 36, 2969; 39, 79; C. 1903 I, 393; 1907 II, 1785). Les diazohydrates libres des o- et p-aminophénols s'anhydrosent en fournissant vraisemblablement par trans-

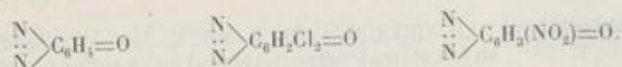
11.
30).
112)
am-
22.
ino-
t de
des
l-m-
C₆H₅

tient
90);
que.
mine
dans
mmo-
e de
PbO₂
ès de
nais-
ydes
nière

ction
de la
lique

amido-
stabil-
ous le
table;
mino-
cées à
tidine
ntipy-
ylsuc-
ndant

position en formes quinoniques correspondantes, des *quinone-diazides* colorées en jaune (comp. t. I : la formule du diazométhane et B. 35, 388) :



Cyanure de p-diazophénol $\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)\text{CN}$, action du cyanure de potassium sur le chlorure correspondant, petites aiguilles jaunes que la potasse saponifie avec production du sel de potassium de l'acide **diazophénolcarbonique** $\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)\text{COOH}$.

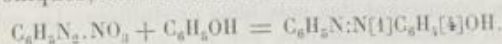
Dibromodiazophénol $\text{Br}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{O}))(\text{N}_2)$, prismes jaune orangé, F. 130° (décomp.) (B. 39, 4248). L'acide **dibromophénoldiazosulfonique** $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2(\text{OH})\text{N}_2\text{SO}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$, s'obtient à partir de son sel de potassium, produit d'action du sulfite de potassium sur le chlorure de diazodibromophénol.

Sulhydrate de p-phénoldiazomercaptan $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{N}_2\text{SH}\text{SH}_2$, aiguilles rouges, F. 75° (décomp.), action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions de diazophénol (B. 28, 3250).

p-Oxydiazobenzène-imide $\text{OH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}_2$, F. vers 20°, explose à 150°. Elle se forme par action de l'acide nitreux sur le p-aminophénol. La combinaison potassée existe sous deux formes, une forme incolore et une forme bleue qui peuvent être facilement transformées l'une dans l'autre. Toutes deux fournissent le même dérivé benzoylé, F. 81°, que l'on obtient également par action de l'acide nitreux sur le benzoyl-p-aminophénol (C. 1907 II, 247).

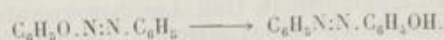
Azoxyphénols. — **p-Oxyazoxybenzène** $\text{C}_6\text{H}_5(\text{N}_2\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$, F. 156°; on l'obtient par combinaison du p-nitrosophénol avec la β-phénylhydroxylamine avec élimination d'eau; il se forme également par action de la soude sur le nitrosobenzène à 100°, à côté de deux **o-oxyazoxybenzènes** isomères, F. 76° et 108°. Par oxydation permanganique, les oxyazoxybenzènes se dédoublent avec formation d'isodiazobenzénate de potassium (p. 143) : $\text{C}_6\text{H}_5(\text{N}_2\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{OK}$ (B. 35, 1614).

Azophénols, oxyazobenzènes. — *Modes de formation.* 1. Action des monophénols, des m-diphénols, m-aminophénols, acides m-phénolsulfoniques et phénolcarboniques, sur les sels de diazonium (B. 40, 3450) :

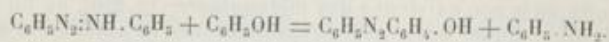


On fait couler la solution de sel de diazonium dans la solution alcaline du phénol en agitant et en refroidissant continuellement : suivant les conditions dans lesquelles on se place et les proportions du mélange, on obtient le benzène-azophénol, l'o,p-phénol-disazobenzène et l'o,o,p-phénol-trisazobenzène. Le sulfate de diazobenzène réagit sur le phénol en solution aqueuse en conduisant à l'oxyde de phényle. De même que pour les dérivés amino-azoïques, le groupement diazoïque se fixe de préférence dans la molécule des phénols en position para et, lorsque celle-ci se trouve occupée, en position ortho par rapport à l'oxydryle (B. 17, 876; 21, R. 814).

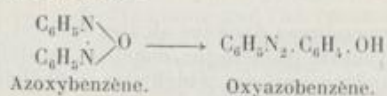
On observe parfois la formation dans cette réaction de produits intermédiaires : les dérivés o-azoïques (diazooxybenzènes) qui correspondent aux dérivés diazoaminés mais se transforment encore beaucoup plus facilement que ces derniers en dérivés oxyazoïques isomères (B. 41, 4016, 4304) :



2. Action des monophénols ou de la résorcine à chaud sur les diazoaminobenzènes (B. 20, 372, 904, 1577) :

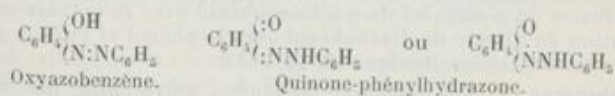


3. Transposition moléculaire des azoxybenzènes sous l'influence de l'acide sulfurique à chaud (B. 14, 2617) :

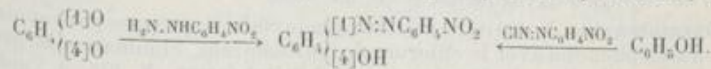


4. Réduction des nitrophénols par la potasse alcoolique. 5. Action des amines phénoliques sur les nitrosophénols. 6. A partir des aminoazobenzènes et des acides azobenzènesulfoniques.

Constitution (A. 360, 11). Tous les dérivés oxyazoïques répondent comme les nitrosophénols (p. 222) à deux formes, l'une normale, l'autre pseudoforme d'une quinone-phénylhydrazone dérivée de la quinone :

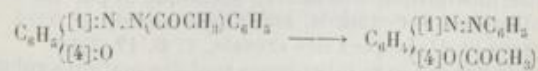


La quinone-phénylhydrazone elle-même ne peut être obtenue par action directe de la phénylhydrazine sur la benzoquinone, la quinone se réduisant au contact de la phénylhydrazine; par contre, les monophénylhydrazones de la quinone ont pu être préparées à partir de l'o-nitro- et de l'o,p-dinitrophénylhydrazine; ces dérivés se sont montrés identiques aux dérivés nitrooxyazoïques obtenus par copulation de l'o-nitro- et de l'o,p-dinitroaniline diazotées avec le phénol (A. 357, 474; v. également naphthoquinone-hydrazones) :



L'as-acétyl- et la benzoylphénylhydrazine se combinent à la quinone en fournissant des quinone-phénylhydrazones N-acidylées (p. 264) qui se transforment, par saponification, en p-oxyazobenzène et sont isomères des O-acidyloxyazobenzènes obtenus par acétylation ou benzoïlation de l'oxyazobenzène (C. 1900 I, 30).

Les N-acidyl-p-quinone-phénylhydrazones se transposent très facilement en O-acidyloxyazobenzènes et ce fait est particulièrement intéressant en ce qui concerne la constitution des dérivés oxyazoïques (B. 40, 1432) :



La transformation en dérivés azoïques vrais s'effectue dans la série des O-quinones avec une telle facilité que les N-acidyl-o-quinone-phénylhydrazones n'ont pu jusqu'à présent être préparées (B. 40, 2154; A. 359, 353; comp. par contre C. 1909 I, 1093). On s'appuie précisément sur cette facilité de transformation des dérivés des quinone-phénylhydrazones en dérivés correspondants des oxyazobenzènes (comp. réaction inverse des dérivés azoïques mixtes, p. 175) pour envisager les dérivés o- et p-oxyazoïques libres comme des dérivés azoïques vrais. On peut également citer à l'appui de cette hypo-

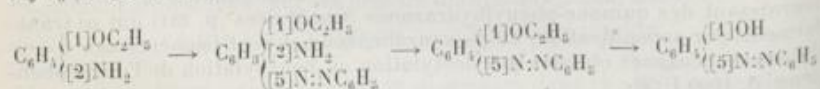
thèse le fait que le m-oxyazobenzène jouit de propriétés analogues à celles des o- et p-oxy-azobenzènes (B. 36, 4418) (v. ci-dessous) bien qu'il semble impossible, par suite de la non existence des métaquinones (p. 250), de lui attribuer une formule quinonique. Les o- et p-oxyazobenzènes se combinent à l'isocyanate de phényle en donnant naissance aux O-carbanilides correspondantes :

$C_6H_5(N:NC_6H_5)OCONHC_6H_5$ (B. 38, 1098). L'insolubilité ou tout au moins la faible solubilité des dérivés o-oxyazoïques dans les alcalis, qui est un des arguments émis en faveur de la structure quinonique, constitue également une propriété spéciale des phénylhydrazones des aldéhydes o-phénols et des cétones o-phénols (B. 35, 4100; C. 1908 II, 306).

p-Oxyazobenzène, benzène-p-azophénol $C_6H_5=N[1]C_6H_4[4]OH$, F. 148°, cristallise en aiguilles jaune orangé. On l'obtient par les modes de formation généraux des dérivés oxyazoïques. Par action du pentachlorure de phosphore, puis de l'eau, il fournit l'éther phosphorique $PO(OC_6H_4N_2C_6H_5)_3$, F. 148° (B. 24, 363; comp. B. 35, 1622). **Benzène-azo-p-phénétol**, F. 77° (B. 25, 994). **p-Azophénol** $HO[4]C_6H_4[1]N_2[1]C_6H_4[4]OH$, F. 204°, cristaux brun clair. Il se forme par fusion du p-nitro- et du p-nitrosophénol avec la potasse caustique, par copulation du nitrate de diazophénol avec le phénol et enfin à partir de l'acide p-oxyazobenzènesulfonique (B. 45, 3037).

o-Oxyazobenzène, F. 83°, composé facilement entraînable par la vapeur d'eau, au contraire du dérivé para; il se forme en petite quantité, à côté de p-oxyazobenzène, par action du phénol sur les sels de diazobenzène (B. 33, 3189) ou bien par transposition de l'azoxybenzène (C. 1903 I, 324, 1082); on l'obtient en outre par action de soude caustique sur le nitrosobenzène à côté d'oxyazoxybenzènes (v. plus haut p. 228) et d'autres composés (B. 33, 1939). Son éther méthylique, **benzène-azo-o-anisol**, F. 41°, se prépare synthétiquement à partir de l'o-anisidine et du nitrosobenzène et fournit par action de Al_2Cl_6 l'o-oxyazobenzène (B. 33, 3190).

m-Oxyazobenzène, F. 114-117°, cristaux jaune clair; il se forme par copulation de l'o-aminophénétol avec le chlorure de diazobenzène, élimination du groupe NH_2 et saponification du **benzène-azo-m-phénétol** formé, F. 64°, à l'aide de Al_2Cl_6 (B. 36, 4402) :



m,m'-Dioxyazobenzène, m-azophénol, F. 205°; on l'obtient par fusion alcaline du m-nitrophénol (B. 39, 303). Il se forme également à partir de la m-azoaniline (p. 164) par l'intermédiaire de son dérivé diazoïque et par réduction électrolytique du m-nitrophénol (C. 1902 II, 1182; 1903 I, 1221).

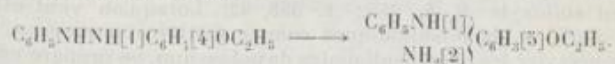
Dérivés azoïques et diazoïques des crésols, v. B. 47, 351.

Les dérivés sulfonés des oxyazobenzènes sont des matières colorantes: c'est ainsi, par exemple, que le **p-sulfobenzène-p-azophénol**, $SO_3H[4]C_6H_4[1]N=N[1]C_6H_4[4]OH$, obtenu par action de l'acide sulfurique sur le p-oxyazobenzène ou du phénate de sodium sur l'acide p-diazobenzènesulfonique est utilisé sous le nom de *tropéoline Y* (de yellow), v. également résorcine.

Phénol-2,4-disazobenzène $OH[1]C_6H_3[2,4](N:NC_6H_5)_2$, F. 123° (C. 1904 II, 96) et **phénol-[2,4,6]-trisazobenzène** $OH[1]C_6H_2[2,4,6](N:NC_6H_5)_3$, F. 215°; ils se forment par copulation du phénol respectivement avec deux ou trois molécules de chlorure de diazobenzène en solution alcaline. Sous l'influence de l'étain et

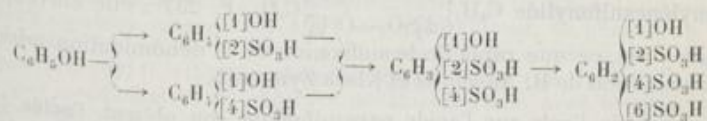
de l'acide chlorhydrique, le phénoltrisazobenzène se réduit en [2,4,6]-triaminophénol (p. 227) (*J. pr. Ch.* [2] 78, 384).

Hydrazophénols. — *m*-Oxyhydrazobenzène $\text{OH}[1]\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{NH.NHC}_6\text{H}_5$, aiguilles incolores, F. 126°; on l'obtient par réduction du *m*-oxyazobenzène à l'aide de poudre de zinc et d'acide acétique cristallisable (*B.* 36, 4112). Sous l'influence des acides minéraux, il se transpose en *m*-oxybenzidine. Le *m*-oxyhydrazobenzène est le seul dérivé oxyhydrazoïque que l'on connaisse à l'état libre, les *o*- et *p*-oxyazobenzènes se dédoublant immédiatement sous l'influence des agents de réduction en aniline et, respectivement, *o*- et *p*-aminophénol. Par contre, les éthers oxydes mixtes des oxyazobenzènes se réduisent en éthers oxydes des benzène-*o*- et *p*-hydrazophénols. Les éthers oxydes des benzène-*p*-hydrazophénols subissent, sous l'influence du chlorure d'étain et de l'acide chlorhydrique, la transposition semidinique (p. 167); par exemple le **benzène-*p*-hydrazophénétol** se transforme en *m*-éthoxy-*o*-aminodiphénylamine (*B.* 27, 2700; 28, B. 753; 29, 2680) :



Les hydrazinophénols libres sont très instables. *o*-Hydrazino-anisol $\text{NH}_2\text{NH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{OCH}_3$, F. 43°, E. 240° (*A.* 221, 314).

Acides phénolsulfoniques. — La sulfonation du phénol, de même que la nitration, conduit toujours à des dérivés ortho et para par rapport à l'oxyde phénolique; les groupements sulfonés se fixent en position méta l'un par rapport à l'autre :

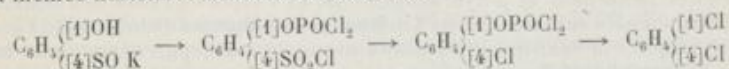


Acides *o*- et *p*-phénolsulfoniques; ils prennent naissance par dissolution du phénol dans l'acide sulfurique concentré; le premier de ces dérivés se forme principalement à température moyenne et se transforme facilement en dérivé para lorsqu'on le chauffe avec l'acide sulfurique concentré. Cette transposition est vraisemblablement due à ce que l'acide *o*-phénolsulfonique perd facilement son groupement SO_3H en régénérant le phénol qui, par action de l'acide sulfurique à température plus élevée, donne naissance à l'acide *p*-phénolsulfonique. L'acide *o*-phénétolsulfonique, chauffé à 100°, s'isomérisé avec la même facilité en acide *p*-phénétolsulfonique (*B.* 27, R. 591).

La séparation des acides *o*- et *p*-phénolsulfoniques peut être réalisée par cristallisation de leurs monosels de baryum: le sel de baryum de l'acide ortho $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{SO}_3\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ se sépare d'abord sous forme d'aiguilles du système rhombique. Les eaux-mères renferment l'acide para que l'on extrait facilement sous forme de sel de magnésium $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{SO}_3\text{Mg} + 8\text{H}_2\text{O}$, larges prismes rhombiques (*B.* 40, 3637). L'acide para se forme également par transposition de l'acide phénolsulfurique (p. 215). Les acides libres peuvent être obtenus cristallisés par évaporation lente de leurs solutions aqueuses. Le sel

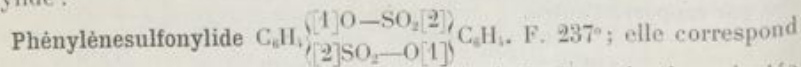
de sodium de l'acide para chauffé avec MnO_2 et SO_3H_2 se transforme en quinone. Par fusion avec la potasse caustique à 310° , l'acide ortho fournit de la pyrocatechine ou o-dioxybenzène; l'acide para ne réagit pas encore à 320° et conduit, à plus haute température, aux dioxydiphényles (v. diphényle). Sous l'influence de l'acide nitrique, le groupement SO_3H est facilement substitué par le groupement NO_2 .

Les acides phénolsulfoniques, traités par PCl_5 , donnent tout d'abord naissance à des dérivés résultant de la combinaison de l'oxychlorure de phosphore avec les chlorures phénolsulfoniques formés; ces combinaisons chauffées avec PCl_5 à 180° se transforment en combinaisons analogues des chlorophénols. Enfin, à température encore plus élevée, ces derniers composés donnent eux-mêmes naissance aux chlorobenzènes :



Ces réactions peuvent être utilisées à la détermination de la position du groupement sulfoxyde (B. 6, 943; A. 358, 92). Lorsqu'on veut utiliser les chlorures d'acides phénolsulfoniques comme matières premières, on commence par acétyle les phénolsulfonates de potassium, on prépare ensuite les chlorures acétylphénolsulfoniques et l'on élimine enfin le groupement acétyle une fois la réaction effectuée (Anschütz).

L'ammoniac, et mieux encore la diéthylamine, réagissent sur le chlorure d'acétylphénol-o-sulfonyle en milieu étheré en donnant naissance, par élimination des composants du chlorure d'acétyle, à la phénylènesulfonylide :



à la salicylide, ce que rappelle le suffixe ide de la dénomination adoptée (Communication de R. Anschütz et Klara Zymandl).

Par action de l'iode sur l'acide parasulfonique, on obtient l'acide [2,6]-diiodo-p-phénolsulfonique $C_6H_3I_2(OH)SO_3H$, que l'on utilise comme antiseptique sous le nom de *sozoiodol* (B. 21, R. 250).

Acide m-[1,3]-phénolsulfonique; on l'obtient en chauffant l'acide m-benzène-disulfonique (p. 198) avec la potasse caustique à $170-180^\circ$ (B. 9, 969). L'acide libre renferme deux molécules d'eau. Par action de la potasse fondue à 250° , il se transforme en résorcine. L'acide p-benzènedisulfonique chauffé avec les alcalis caustiques se transforme successivement en acide métaphénolsulfonique, puis en résorcine.

Acide phénol-[2,4]-disulfonique; on l'obtient par sulfonation du phénol et des acides o- et p-phénolsulfoniques (v. le schéma de la page précédente). Le perchlorure de fer colore sa solution en rouge sombre.

Acide phénol-[2,4,6]-trisulfonique, action de SO_3H_2 concentré et de P_2O_5 sur le phénol. Il cristallise en prismes avec $3 \frac{1}{2}$ molécules d'eau.

Acides nitrophénolsulfoniques, v. J. pr. Ch. [2] 73, 519.

Acide p-aminophénolsulfonique $NH_2(4)C_6H_4(OH)(1)SO_3H(2)$; il se forme en petite quantité par action de SO_3H_2 concentré sur le nitrobenzène; on peut admettre que le nitrobenzène se réduit tout d'abord en β -phénylhydroxylamine que l'acide sulfurique transforme en p-aminophénol, puis en acide aminophénolsulfonique (C. 1908 II, 587). Autres acides aminophénolsulfoniques, v. B. 28, R. 378, 399; 39, 3345; C. 1904 I, 1235.

Dérivés sulfurés du phénol.

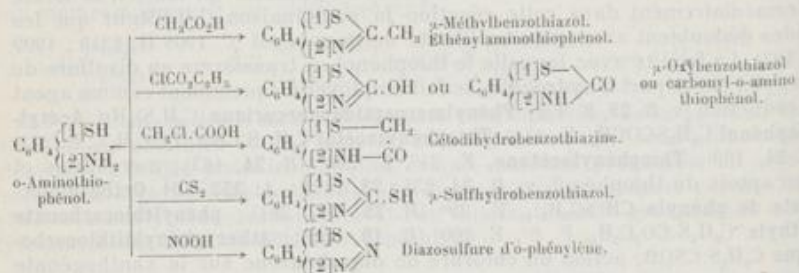
Mercaptans. — **Thiophénol.** *phénylmercaptan*, [*phénouthiol*] C_6H_5SH , E. 169°, D₄ 1,078, liquide mobile à odeur repoussante. On l'obtient 1. par action de P_2S_5 sur le phénol (Z. f. Ch. 1867, 193); 2. par action du sulfhydrate de potassium sur le benzènesulfonate de sodium (B. 17, 2080); 3. par réduction du chlorure benzènesulfonique ou de l'acide benzènesulfonique à l'aide de zinc et d'acide sulfurique ou de protochlorure d'étain (C. 1900 I, 252; B. 32, 1147; C. 1904 II, 98); 4. à partir de l'éther phényldithiocarbonique (v. plus loin); 5. par action du soufre sur le bromure de phénylmagnésium (p. 193); il se forme intermédiairement dans cette réaction la combinaison C_6H_5SMgBr que les acides dédoublent avec mise en liberté de thiophénol (C. 1908 II, 1349; 1909 II, 193). La facilité avec laquelle le thiophénol se transforme en disulfure de phényle, par départ d'hydrogène, le fait employer fréquemment comme agent de réduction (v. B. 29, R. 979). **Phénylmercaptide mercurique** $(C_6H_5S)_2Hg$. **Acétylthiophénol** $C_6H_5SCOCH_3$, E. 231°. **Thiophénylacétal** $C_6H_5S.CH_2CH(OC_2H_5)_2$, E. 273° (B. 24, 160). **Thiophénylacétone**, F. 34°, E. 266° (B. 24, 163); mercaptals et mercaptols du thiophénol, v. B. 24, 234; 28, 1120; A. 253, 161. **Orthothioformiate de phényle** $CH(SC_6H_5)_3$, F. 39° (B. 25, 347, 361); **phénylthiocarbonate d'éthyle** $C_6H_5S.CO_2C_2H_5$, F. 6°, E. 260° (B. 19, 1228); **éther phényldithiocarbonique** $C_6H_5S.CSOR$, action du chlorure de diazobenzène sur le xanthogénate de potassium; réaction générale (comp. C. 1900 I, 252). Il donne naissance par saponification au thiophénol. C'est, avec la réduction des acides sulfoniques (v. plus haut), le mode de formation le plus commode des thiophénols. **Chlorure de phénylthiocarbonyle** $C_6H_5S.COCl$, E. 13, 104° et **chlorure de phényldithiocarbonyle** $C_6H_5S.CSCL$, E. 13, 135°; ils se forment respectivement par action de l'oxychlorure de carbone et du thiophosgène sur le thiophénate de sodium. Ces deux combinaisons soumises à l'action de l'alcool, du phénol, du thiophénol et de l'aniline, etc., donnent naissance à de nombreux dérivés du thiophénol (C. 1907 II, 1159). Le **phénylthiodiazobenzène** $C_6H_5N_2.SC_6H_5$, huile se forme par condensation du chlorure de diazobenzène avec le phénylmercaptan (B. 28, 3237).

o-Thiocrésol, F. 15°, E. 188°, m., liquide, E. 193-202°; p-, F. 43°, E. 194° (C. 1902 II, 447; B. 43, 837). **Thiocarvacrol** $(CH_3)(C_2H_5)C_6H_4SH$, E. 235°, v. carvacrol, p. 212. Autres thiophénols, v. B. 32, 1147; C. 1908 II, 1349.

o-Nitrothiophénol $NO_2[2]C_6H_4SH$, F. 45°; on l'obtient aisément par action du sulfure de sodium sur l'o-nitrochlorobenzène; il s'oxyde très facilement en disulfure $(NO_2[2]C_6H_4)_2S_2$, F. 198°, qui se forme également par action du sulfure de sodium sur l'o₂-dinitrobenzène ou des polysulfures alcalins sur l'o-nitrochlorobenzène; le p-nitrochlorobenzène se transforme d'une manière analogue en **disulfure de p-nitrophényle** $(NO_2[4]C_6H_4)_2S_2$. L'oxydation nitrique de ces disulfures conduit aux acides nitrobenzènesulfoniques correspondants (J. pr. Ch. [2] 66, 551).

Parmi les produits de substitution du thiophénol, l'o-aminothiophénol mérite une mention spéciale par suite des produits de condensation hétérocycliques auxquels il donne naissance. L'o-aminothiophénol $NH_2[2]C_6H_4[1]SH$, F. 26°, E. 234°, se forme par réduction à l'aide d'étain et d'acide chlorhydrique du chlorure de l'acide orthonitrobenzènesulfonique. On l'obtient plus facilement par fusion du benzényl-o-aminothiophénol (v. ce nom) avec la potasse caustique (B. 20, 2259). m-Aminothiophénol (B. 27, 2816). p-Aminothiophénol, F. 46°, réduction du chlorure de l'acide acétylsulfanilique (B. 42, 3362).

Réactions de condensation des o-aminothiophénols (comp. o-diamines p. 132 et o-aminophénols, p. 225). L'o-aminothiophénol chauffé avec les acides organiques, les chlorures ou les anhydrides d'acides se transforme en *benzothiazols* (v. ce nom). 2. L'éther chlorocarbonique réagit sur l'o-aminothiophénol en donnant naissance au *μ-oxybenzothiazol* (v. ce nom) ou *carbonylaminothiophénol*. 3. Par action des acides chloro- ou bromacétiques, il se transforme en *cétodihydrobenzothiazine* (v. ce nom). 4. Par action du sulfure de carbone, il se transforme en *α-sulphydrobenzothiazol* (v. ce nom). 5. L'acide nitreux le transforme en *diazosulfure d'o-phénylène* (v. ce nom), qui, chauffé à 200-220°, fournit le disulfure de diphenyle (p. 240).



Condensation de l'o-aminothiophénol avec la pyrocatechine avec formation de *thiodiphénylamine*, v. p. 239.

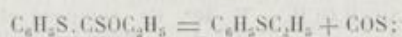
Sulfures. — **Disulfure de phényle** ($C_6H_5)_2S_2$, F. 61°, E. 310°; on l'obtient facilement par oxydation du thiophénol à l'aide du mélange chromique et déjà en solution ammoniacale, par l'oxygène atmosphérique; il se forme également par action de l'iode sur le thiophénate de sodium et lorsqu'on chauffe soit le thiophénol avec l'acide benzènesulfonique, soit le thiophénol ou le sulfure de phényle avec le soufre, etc... Les agents de réduction le dédoublent en 2 molécule de thiophénol, la potasse alcoolique en thiophénate et benzènesulfinate de potassium (B. 41, 3403).

Disulfure de p₂-diaminodiphényle, dithio-aniline $S_2[C_6H_4NH_2]_2$, F. 77°; il se forme, à côté de thioaniline (p. 235), par fusion d'un mélange de soufre, d'aniline et de chlorhydrate d'aniline. Par réduction et action d'une solution alcoolique de potasse à l'ébullition, il se transforme en p-aminothiophénol (B. 39, 2427). Le dérivé diacétylé existe sous trois formes, F. 245°, 182° et 122°. La nature de cette isomérisie n'a pas encore été déterminée (B. 41, 626). **Dithio-m-toluyldiamine**, v. B. 42, 743.

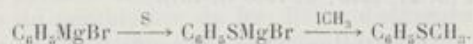
Sulfure de phényle ($C_6H_5)_2S$, E. 292°, D. 1,42, liquide incolore à odeur d'ail. On l'obtient 1. à côté de thiophénol, par distillation du phénol avec P_2S_5 ; 2. par action de P_2S_5 sur le benzènesulfonate de sodium; 3. en chauffant le mercure-diphényle avec du soufre (B. 27, 1774); 4. en chauffant avec le soufre la diphénylsulfone que l'on peut régénérer inversement par oxydation (B. 26, 2816); 5. par action du chlorure de soufre ou du soufre finement divisé en présence de chlorure d'aluminium sur le benzène (C. 1905 II, 228). Ces deux dernières méthodes peuvent être utilisées avec avantage à la préparation du sulfure de phényle. 6. Enfin, le sulfure de phényle et ses homologues s'obtiennent très facilement en chauffant soit les mercaptides aromatiques de plomb avec les dérivés halogénés, en particulier les dérivés bromés du

benzène (B. 28, 2322), soit les mercaptides de sodium avec les dérivés iodés du benzène en présence de poudre de cuivre (B. 39, 3593). Lorsqu'on dirige les vapeurs de sulfure de phényle dans un tube maintenu au rouge, il se forme du sulfure de diphenyle ou dibenzothiophène (v. ce nom).

Sulfures acycliques-cycliques. Ces dérivés que l'on peut envisager comme les éthers oxydes alcooliques des thiophénols s'obtiennent 1. par action des iodures alcooliques ou du sulfate neutre de méthyle sur les sels de sodium des thiophénols; 2. par action directe de la chaleur sur les éthers phényl-dithiocarboniques (p. 223):



3. par action successive du soufre et des iodures alcooliques sur le bromure de phénylmagnésium (C. 1905 I, 80):



Sulfure de méthyle et de phényle $C_6H_5SCH_3$, E. 187-190°; **sulfure d'éthyle et de phényle** $C_6H_5SC_2H_5$, E. 200-206°. Les sulfures acycliques-cycliques fixent facilement deux atomes de brome ou d'iode en donnant naissance à des dibromures et des diiodures bien cristallisés, qui, par action de l'eau, échangent facilement leur atome d'halogène contre un atome d'oxygène, réaction qui conduit à des sulfinones (sulfoxydes) mixtes.

Acide phénylthioglycolique $C_6H_5SCH_2COOH$, F. 43,5°; il se forme 1. par action de l'acide monochloracétique sur le thiophénate de sodium; 2. par action de l'acide thioglycolique sur le chlorure de diazobenzène en solution aqueuse; on obtient intermédiairement la combinaison $C_6H_5N_2S.CH_2COOH$ qui, par action de la chaleur, perd de l'azote en se transformant en acide phénylthioglycolique (M. 28, 247; C. 1908 I, 1221).

Les sulfures cycliques et acycliques-cycliques se combinent au sulfate neutre de méthyle en fournissant des dérivés sulfinium ou sulfonium dont la stabilité diminue avec le nombre des radicaux aromatiques. Le chlorure de diphenylméthylsulfonium, par exemple, se dédouble sous l'influence de l'eau à l'ébullition et plus rapidement par addition d'une solution alcaline, en alcool méthylique et sulfure de diphenyle (B. 39, 3559).

Sulfures d'aminophényle ou thioanilines. — *Modes de formation.* 1. Réduction des sulfures de nitrophényle (comp. B. 29, 2362). 2. On chauffe les amines phénoliques avec du soufre en présence de litharge (B. 4, 384). 3. Les sulfures de p-tétralcoyldiaminophényle s'obtiennent par action du chlorure de soufre sur les dialcoylanilines. Les dérivés tétraalcoylés perdent leur soufre par action de nitrate d'argent et d'ammoniaque, en donnant naissance aux oxydes de tétraalcoyldiaminodiphényle sym. tels que $O[C_6H_4(4)N(CH_2)_2]_2$ (B. 21, 2956). Les méthylthioanilines, telles que la thio-p-toluidine, chauffées avec du soufre à haute température, fournissent des dérivés du thiazol, par exemple la *dehydrothiotoluidine* (v. benzothiazols).

Sulfure de p₂-diaminodiphényle, thioaniline $S[C_6H_4NH_2]_2$, F. 105°; **sulfure d'o₂-diaminodiphényle**, F. 93° (B. 27, 2807); thioanilines isomères, v. B. 38, 1130.

Thio-p-toluidine, sulfure de diaminotolyle $S[C_6H_4(CH_3)NH_2]_2$, F. 103°. Les sels de sodium des acides sulfoniques de la thio- et de la dithiotoluidine teignent directement le coton en jaune vert: ce sont des colorants substantifs (B. 21, R. 877). Les sels de bisdiazonium correspondant à la thio-p-toluidine que l'on produit directement sur fibre fournissent avec les acides

naphtylamine-sulfoniques des matières colorantes diazoïques brun rouge (B. 20, 664).

Thiodiphénylamines. — La plus simple de ces combinaisons hétérocycliques est la *thiodiphénylamine* $S_{\left(\begin{smallmatrix} (1)C_6H_5(2) \\ (1)C_6H_5(2) \end{smallmatrix}\right)}NH$, d'où dérive le *bleu de méthylene*, matière colorante importante. Le groupe de la thiodiphénylamine sera ultérieurement étudié en même temps que les combinaisons hétérocycliques à noyau hexagonal.

Sulfure d'anisyle $S(C_6H_4OCH_3)_2$, F. 46°. Ce composé et les combinaisons analogues prennent naissance, à côté des sulfoxydes (sulfonones) et des sels de sulfonium correspondants, par action de chlorure de thionyle ou de chlorure de soufre sur les éthers-oxydes phénoliques en présence de chlorure d'aluminium (B. 27, 2540; C. 1908 II, 237).

Sélénophénols. — Le sélénium, comme le soufre, se fixe sur le bromure de phénylmagnésium avec formation de $C_6H_5SeMgBr$ que les acides étendus transforment en sélénophénol. Le *sélénophénol* C_6H_5SeH , E. 182°, se forme d'autre part par réduction de l'acide benzèneséléniinique (p. 203) et du diséléniure de diphenyle (v. plus loin) auquel il donne facilement naissance par oxydation à l'air. *p-Sélénocrésol*, feuilletés blancs, F. 47° (C. 1906 II, 1119).

Séléniures et tellurures de phényle. — On les obtient par action de sélénium et de tellure sur les combinaisons du mercure-diphenyle : le *séléniure de phényle* $(C_6H_5)_2Se$, E. 11, 163°, s'obtient également en chauffant le sélénium avec la diphenylsulfone par élimination de SO_2 ; en chauffant plus longtemps avec le sélénium, on obtient le *diséléniure de phényle* $(C_6H_5)_2Se_2$, F. 63°. E. 11, 203°, le plus stable des dérivés phénylés du sélénium. *Tellurure de phényle* $(C_6H_5)_2Te$, E. 10, 174°, v. B. 28, 1670; 29, 428. Autres dérivés cycliques du sélénium et du tellure, v. B. 30, 2821.

Diphénols, phénols divalents.

Un certain nombre de termes appartenant à cette série se rencontrent dans les végétaux ou dans les produits de dédoublement des substances d'origine végétale. La *résoïcine* ou m-dioxybenzène possède une importance industrielle considérable.

Les modes de formation généraux des diphénols correspondent à ceux des monophénols. On les obtient 1. A l'aide des dérivés diazoïques des aminophénols, 2. par fusion a) des monophénols halogénés, b) des acides benzènesulfoniques halogénés, c) des acides phénolsulfoniques et benzenedisulfoniques avec la potasse caustique (p. 218, 196, 232), 3. par action directe de la chaleur sur les acides dioxybenzénecarboniques ou sur leur mélange avec la chaux ou la baryte. 4. Les o- et p-dioxybenzènes se forment également par réduction des quinones correspondantes. 5. On obtient facilement les o- et p-dioxybenzènes par oxydation des o- et p-oxybenzaldéhydes et des o- et p-oxyacétophénones avec l'eau oxygénée en solution faiblement alcaline; la m-oxybenzaldéhyde, dans les mêmes conditions, ne fournit pas de résoïcine (C. 1910 I, 634).

Propriétés. — Les propriétés des dioxybenzènes dépendent de la position relative des deux oxhydryles. Les trois dioxybenzènes les plus simples :

pyrocatechine [1,2], résorcine [1,3], hydroquinone [1,4]

constituent les types des trois groupes des diphénols à propos desquels se trouveront exposées les propriétés des composés similaires. Les phénols bivalents soumis à l'action du chlore se transforment en *chlorures cétoniques hydroaromatiques* dont le noyau carboné s'ouvre facilement (comp. p. 52). Ils se condensent avec le chloroforme en présence des alcalis, en donnant naissance aux dioxyaldéhydes ; avec le tétrachlorure de carbone en présence des alcalis ou des solutions de carbonates alcalins à chaud, en conduisant aux dioxyacides.

Groupe de la pyrocatechine. Tous les o-dioxybenzènes se colorent en vert par action du perchlorure de fer. Ils se distinguent, en outre, des dérivés m- et p- par la facilité avec laquelle ils donnent naissance à des éthers cycliques, par substitution des atomes d'hydrogène des groupes oxhydryles.

Pyrocatechine. *o*-dioxybenzène, [1,2-phènediol] $C_6H_4[1,2](OH)_2$, F. 104°, E. 245° ; elle a été obtenue pour la première fois par distillation sèche de la catéchine, suc du *Mimosa catechu* (Reinsch 1839) et s'obtient aussi à partir de l'acide morintannique.

Elle se forme par fusion d'un grand nombre de résines avec la potasse caustique, se rencontre dans le *kino*, suc concentré de différentes sortes de *Pterocarpus*, *Butea* et *Eucalyptus*, dans le goudron de houille (B. 35, 4324) et dans le goudron de bois de hêtre et s'obtient enfin comme produit accessoire dans l'extraction de la paraffine des schistes bitumeux, par exemple dans les gisements de Messel, près de Darmstadt. **Acide pyrocatechinesulfurique**, contenu dans l'urine du cheval et de l'homme.

La pyrocatechine se prépare synthétiquement 1. par oxydation du phénol à l'aide de H_2O_2 ou de l'acide oxysulfurique (C. 1904, I, 444) ; 2. par distillation de l'acide protocatechique ou acide [1,3,4]-dioxybenzoïque ; 3. par fusion avec la potasse caustique du [1,2]-chlorophénol, [1,2]-bromophénol (B. 27, B. 957, brev. allem. 76597), des acides [1,2]-benzènesulfonique et [1,2]-phénolsulfonique ; 4. en chauffant le gayacol, éther oxyde monométhylque de la pyrocatechine (v. plus loin) avec l'acide iodhydrique à 200°.

Ses solutions alcalines se colorent à l'air d'abord en vert, puis en bleu et en noir. L'acétate de plomb précipite de sa solution aqueuse un composé blanc $C_6H_4O_2Pb$, réaction que ne fournissent ni la résorcine ni l'hydroquinone. Tout aussi caractéristique est la réaction des o-dioxybenzènes qui donne naissance à l'hydrate de pyrocatechine-antimonyle $C_6H_4O_2SbOH$ (C. 1898 II, 598). La pyrocatechine réduit la solution d'argent à froid, la solution alcaline de cuivre à chaud. L'oxyde d'argent l'oxyde en milieu étheré, avec formation d'*o*-benzoquinone (p. 251). En solution acétique, la pyrocatechine se transforme, par action du chlore, en tétrachloropyrocatechine, tétrachloro-*o*-quinone (p. 251) et *hexachloro-o-cyclohexènedione* (p. 52). L'acide nitreux l'oxyde en milieu étheré en *acide dioxytartrique*. Formation de chaînes hétérocycliques à partir de la pyrocatechine, v. schéma p. 239. Chauffée avec l'anhydride phtalique et l'acide sulfurique, elle donne naissance à *Palizarine* (v. plus

loin) et à l'*Hydrazarine* (v. ce nom); v. également aldéhyde et acide pyrocatechique. On l'utilise en photographie comme révélateur.

Ethers oxydes. — Un certain nombre d'éthers oxydes de la pyrocatechine : éthers mono- et diméthyliques, éther méthylénique, ont une certaine importance : ils possèdent en effet des relations étroites avec de nombreuses substances d'origine végétale : par exemple *eugénol*, *safrol*, *apiol*, *vanilline*, *pipéronal*, *papavérine*, etc. **Ether monométhylique, gayacol** $\text{HO}[1]\text{C}_6\text{H}_3[2]\text{OCH}_3$, F. 28°, E. 250°, contenu dans la créosote extraite du goudron de hêtre (B. 28, R. 156) et dans les produits de distillation de la résine de gayac. On l'obtient par action de la potasse caustique et du méthylsulfate de potassium à 180° sur la pyrocatechine, par action de la chaleur sur le sel de calcium de l'acide vanillique et à partir du vétratol (B. 28, R. 362). La solution alcoolique du gayacol est colorée par le perchlorure de fer en vert émeraude (v. vanilline). **p-Nitrosogayacol** $\text{C}_6\text{H}_3[2,4](\text{OCH}_3)(\text{OH})[4]\text{NO}$, action du nitrite d'éthyle et de l'alcoolate de sodium sur le gayacol; il fournit par oxydation le **nitro-**, par réduction l'**amino-gayacol** $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OH})\text{NH}_2$ (B. 30, 2444). **Acides gayacolsulfoniques**, v. B. 39, 3685; C. 1907 II, 1467. Un grand nombre de dérivés du gayacol ont trouvé une très large utilisation en médecine pour le traitement de la tuberculose pulmonaire.

Ether diméthylique, vétratol $\text{C}_6\text{H}_3[1,2](\text{OCH}_3)_2$, F. 15°, E. 205°, action de l'iode de méthyle sur le gayacolate de potassium ou distillation de l'acide vétratique sur la chaux vive.

Ethers oxydes méthylénique et éthylénique, E. 173° et 216°. **Glyoxaldipyrocatechine** $(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3)$, F. 89°, action du tétrabromure d'acétylène sur la pyrocatechine sodée; il fournit par hydrolyse, vraisemblablement avec formation intermédiaire de glyoxalmonopyrocatechine $(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)\text{CH}_2\text{CHO}$, l'**acide o-oxyphénoxyacétique** $\text{OHC}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, F. 131°, qui se forme également par action directe de l'acide chloracétique sur la pyrocatechine monosodée (J. pr. Ch. [2] 61, 345; C. 1900 II, 327) et se transforme facilement en lactone correspondante $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{O}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{CO} \end{matrix}$, F. 55°, E. 243° (comp.

B. 40, 2779). **Ethénepyrocatechine** $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{O}-\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{CH} \end{matrix}$ et **propènepyrocatechine**; elles prennent naissance par action de chlorure d'acétyle ou de P_2O_5 sur l'o-oxyphénoxyacétaldéhyde et l'o-oxyphénoxyacétone (C. 1899 II, 620).

Ether oxyde diphenylique, o-diphénoxybenzène $\text{C}_6\text{H}_3[1,2](\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, F. 93°; on l'obtient en chauffant l'o-dibromobenzène avec le phénate de potassium en présence de poudre de cuivre. On prépare d'une manière analogue l'**ether monophénylique** $\text{OH}[1]\text{C}_6\text{H}_3[2]\text{OC}_6\text{H}_5$, F. 107° et l'**ether o₂-dioxypénylique** $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{O}]_2$, F. 121°, par fusion de l'o-bromanisole respectivement avec le phénate et le gayacolate de potassium et déméthylation des éthers oxydes mono- et diméthyliques intermédiairement formés. L'ether oxyde o₂-dioxypénylique, chauffé avec l'acide bromhydrique concentré, se transforme en **dioxyde de diphenyène** $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} (1) \text{O} (1) \\ \diagdown \\ (2) \text{O} (2) \end{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5)$, F. 119° (B. 39, 622).

Mono- et dibenzoate, F. 130° et 84° (B. 26, 1076; A. 210, 261).

Sulfite, E. 211° (B. 27, 2752); **pyrocatechine-chlorophosphine**, F. 130°; **pyrocatechine-oxychlorophosphine**, F. 35° (B. 27, 2569), v. plus loin.

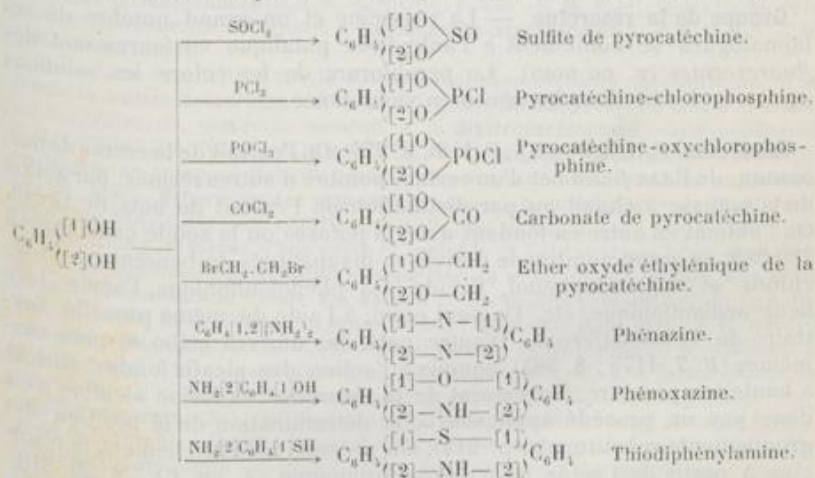
Carbonate de pyrocatechine $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} (1) \text{O} \\ \diagdown \\ (2) \text{O} \end{matrix} \text{CO}$, F. 118°, E. 227°, action de

ClCO₂C₆H₃ ou COCl₂ sur la pyrocatechine potassée ou action du pentachlorure de phosphore sur l'éther méthylénique de la pyrocatechine et décomposition par l'eau du dérivé dichloré C₆H₃ $\left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\} Cl_2$ intermédiairement formé (C. 1908

I, 1689). Cette dernière réaction présente un intérêt considérable : elle permet, en effet, de passer facilement des dérivés de l'éther méthylénique de la pyrocatechine, très abondants dans la nature, aux dérivés de la pyrocatechine elle-même, plus difficilement accessibles; comp. aldéhyde protocatechique. Le carbonate de pyrocatechine, chauffé avec les alcools ou les amines, se dédouble facilement en donnant respectivement naissance aux éthers o-oxyphénylecarboniques et aux éthers sels o-oxyphénoliques de l'acide carbamique; par action de l'hydrate d'hydrazine, il fournit l'hydrazide pyrocatechinecarbonique HOC₆H₃OCONHNH₂, qui, en solution alcoolique, réagit très facilement avec les aldéhydes, à l'exclusion des cétones

(B. 13, 697; A. 226, 84; 300, 133; 317, 190). Oxalate C₆H₃ $\left\{ \begin{matrix} O.CO \\ O.CO \end{matrix} \right\}$, F. 185°, action du chlorure d'éthoxalyle sur la pyrocatechine sodée (B. 35, 3452).

Formation de chaines hétérocycliques à partir de la pyrocatechine. — La substitution des deux atomes d'hydrogène des deux oxhydroyles de la pyrocatechine sous l'influence de SOCl₂, PCl₃, POCl₃, COCl₂, bromure d'éthylène, etc., conduit à des éthers sels cycliques (v. plus haut). L'o-phénylènediamine, l'o-aminophénol et l'o-aminothiophénol se condensent avec la pyrocatechine en donnant naissance à la phénazine, à la phénoxazine et à la thiodiphénylamine :



Pyrocatechines homologues. — Isohomopyrocatechine CH₂[1]C₆H₃[2,3](OH)₂, F. 47° (B. 24, 4137). Homopyrocatechine CH₂[1]C₆H₃[3,4](OH)₂, F. 51°, E. 251°; il se trouve sous forme de son éther oxyde 3-méthylé ou créosol CH₂[1]C₆H₃[3](OCH₃)[4]OH, E. 221° dans le goudron de bois de hêtre, à côté de phlorol et de gayacol (B. 14, 2005; C. 1898 I, 1025). Le créosol se forme également à côté de gayacol (p. 238) par distillation de la résine de gayac. Les homologues supérieurs de la pyrocatechine s'obtiennent en faisant agir les alcools acycliques sur la pyrocatechine, en présence de chlorure de zinc (B. 28, R. 312; brev.

allem. 78882). **Ethyl-, propyl- et isopropylpyrocatechine.** F. 39°, 60° et 78°; on les obtient à partir des éthers oxydes méthyléniques correspondants (C. 1904 I, 797; II, 436).

Monothiopyrocatechine $C_6H_4[1,2](SH)(OH)$, F. 5°, E. 217°; on l'obtient par réduction du **disulfure de diphenol** $[C_6H_4(OH)_2]_2S_2$ qui se forme lorsqu'on chauffe le phénate de sodium avec du soufre. **Sulfure d'o₂-dioxidiphényle** $[C_6H_4(OH)_2]_2S$, F. 142°, v. B. 39, 1350.

On peut considérer comme un dérivé de la dithiopyrocatechine $C_6H_4(SH)_2$ le **disulfure de diphenylène** ou **thianthrene** $C_6H_4 \begin{matrix} ([1]S[1]) \\ ([2]S[2]) \end{matrix} C_6H_4$, F. 458°, E. 360°.

On l'obtient par ébullition du sulfure de phényle avec le soufre, par action de S_2Cl_2 sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium ou d'amalgame d'aluminium (C. 1899 II, 648; C. 1905 II, 228), par action de la chaleur sur le sulfure de diazophénylène ou enfin par action du chlorure d'aluminium sur le thiophénol ou le disulfure de phényle (C. 1909 I, 1652). L'acide nitrique l'oxyde en **dioxyde de thianthrene** $C_6H_4(SO_2)_2C_6H_4$, F. 230°, qui se transpose lorsqu'on le chauffe à 270° en **thianthrenemonosulfone** $C_6H_4 \begin{matrix} (SO_2) \\ S \end{matrix} C_6H_4$, F. 279°.

Le thianthrene, oxydé par l'acide chromique ou le permanganate de potassium, donne naissance à la **thianthrenedisulfone** $C_6H_4(SO_2)_2C_6H_4$, F. 234°. Ce dernier composé, chauffé avec le sélénium, conduit au **diséléniure de diphenylène** ou **sélénanthrene** $C_6H_4:(Se)_2:C_6H_4$, F. 484°, E. 223° (B. 29, 435, 443).

Groupe de la résorcine. — La résorcine et un grand nombre de ses homologues se combinent à l'anhydride phtalique en fournissant des **fluorescéines** (v. ce nom). Le perchlorure de fer colore les solutions aqueuses des m-dioxybenzènes en violet foncé.

Résorcine. $C_6H_3[1,3](OH)_2$, F. 118°, E. 276°. On l'extrait de la *résine de Galbanum*, de l'*Asa fetida* et d'un certain nombre d'autres résines, par action de la potasse à chaud ou par distillation de l'extrait de bois de Brésil. On l'obtient en outre en fondant avec la potasse ou la soude caustiques à 230-280° un grand nombre de dérivés m-disubstitués du benzène : le [1,3]-chloro- et [1,3]-iodophénol, l'acide [1,3]-phénolsulfonique, l'acide [1,3]-benzènedisulfonique, etc. On peut enfin, à l'aide du même procédé, l'extraire de l'*ombelliférone*. D'autre part, les dérivés ortho et para eux-mêmes (B. 7, 1175; 8, 365), soumis à l'action des alcalis fondus, surtout à haute température, fournissent de la résorcine : la fusion alcaline n'est donc pas un procédé applicable à la détermination de la position des groupements substituants (p. 217). On prépare industriellement la résorcine à partir de l'acide m-benzènedisulfonique (J. pr. Ch. [2] 20, 319).

Propriétés physiques et chimiques. — La résorcine cristallise en prismes ou tables rhombiques. Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais insoluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone. Elle possède une saveur très sucrée. L'acétate de plomb ne précipite pas sa solution aqueuse, réaction qui la différencie de la pyrocatechine.

L'amalgame de sodium réduit la résorcine en *dihydrorésorcine* (A. 278, 20) ou *m-dicétohexaméthylène* (B. 27, 2129); l'eau de brome la transforme en *tribro-*

morésorcine, F. 114°; le chlore en milieu acétique conduit finalement à l'*heptachlororésorcine* (p. 53) (B. 26, 498) dont la chaîne s'ouvre facilement. Fondue avec la soude caustique, la résorcine donne naissance à la phloroglucine, à la pyrocatechine et à la *dirésorcine* $(HO)_2C_6H_3.C_6H_3(OH)_2$ (B. 26, R. 233). Par action de l'acide chlorhydrique à chaud, la résorcine donne naissance au chlorhydrate d'une *trirésorcine* $C_{18}H_{14}O_4$ (A. 289, 61).

Ethers oxydes et éthers sels. — **Ether monométhyle**, E. 243° (B. 16, 451; J. pr. Ch. [2] 61, 409). **Ether diméthyle**, E. 214° (B. 10, 868). **Ether diphenylique**, F. 61° (A. 350, 96). **Diacétate**, E. 278° (B. 16, 552). **Dicarbonat d'éthyle et de résorcine** $C_6H_3(OCO_2C_2H_5)_2$, E. 300° (B. 13, 697). **Dibenzoate**, F. 117° (A. 210, 256). La résorcine se combine également aux sucres en présence d'acide chlorhydrique (B. 27, 1356).

Lorsqu'on chauffe la résorcine avec l'anhydride phtalique, on obtient la *fluorescéine*. La résorcine, traitée par le nitrite de soude, fournit une matière colorante bleue, virant au rouge par action des acides et utilisée comme indicateur sous le nom de *lacmoïde* (B. 17, 2617; 18, R. 126); par action d'acide nitrique renfermant de l'acide nitreux, la résorcine conduit à la *résorufine* (v. ce nom) et à la *résazurine* (v. ce nom), matières colorantes dérivées de la *phénoxazine* (v. ce nom) (B. 23, 718).

Le nitrate ou le chlorure de diazobenzène réagissent sur les solutions aqueuses ou alcalines de résorcine en donnant naissance à la **benzène-azorésorcine** $(C_6H_5N_2)C_6H_3(OH)_2$ (constit. v. C. 1901 II, 767), aux α - et β -**résorcine-bisazobenzènes** $(C_6H_5N_2)_2C_6H_3(OH)_2$ (B. 15, 2816; 16, 2858; 17, 880) et au **résorcine-trisazobenzène** $(C_6H_5N_2)_3C_6H_3(OH)_2$, F. 254° (B. 40, 3211); le diazochlorure de l'aminoozobenzène conduit à l'**azobenzène-azorésorcine** $C_6H_5N_2.C_6H_3N_2.C_6H_3(OH)_2$ (B. 15, 2817).

Par action de nitrite d'amyle sur une solution alcaline de résorcine, il se forme la **4-nitrosorésorcine** $NO[4]C_6H_3[1,3](OH)_2$ (B. 35, 4191); en solution acide, au contraire, la résorcine conduit à la **dinitrosorésorcine**, *diquinoyldiozime* $C_6H_3[1,3](OH)_2[4,6](NO)_2$ ou $C_6H_3O_2(NO)_2$, feuillets jaune brun, explosant à 115°; on trouve ce composé dans le commerce sous le nom de *vert solide* ou *chlorine* (B. 20, 3133). **Ethers oxydes monométhyle et monoéthyle de la nitrosorésorcine** $NO[4]C_6H_3[3]OH[1]OCH_3$ et $-OC_2H_5$; ils existent tous deux sous deux modifications isomères, l'une verte et instable et l'autre jaune brun et stable. A 130°, la modification instable s'isomérisse en modification stable. Les deux formes fournissent le même sel alcalin et les acides précipitent de la solution de ce sel la modification jaune brun. L'isomérisse peut être de la nature suivante: $(RO)C_6H_3(OH)NO$ et $(RO)C_6H_3O:(NOH)$, ce qui conduit à attribuer à la forme verte la constitution d'un nitrosophénol vrai, à la forme jaune la constitution d'une o-quinonemonoxime (J. pr. Ch. [2] 70, 332); v. p. 223.

v-Nitrosorésorcine $(NO)_2[2]C_6H_3[1,3](OH)_2$, F. 85°, aiguilles rouge orangé, facilement entraînable par la vapeur d'eau; elle se forme par nitration de l'acide résorcinedisulfonique et élimination des groupements sulfoniques par la vapeur d'eau surchauffée (B. 37, 726).

v-Dinitrosorésorcine $(NO)_2[2,4]C_6H_3[1,3](OH)_2$, F. 148°, action des vapeurs d'acide nitrique sur la résorcine ou de l'eau à l'ébullition sur l'acide dinitrosoréocyclique (C. 1905 I, 933). **Iso-dinitrosorésorcine** $(NO)_2[4,6]C_6H_3[1,3](OH)_2$, F. 212°.

Trinitrosorésorcine, *acide styphnique*, *acide oxypicrique* $(NO)_2[2,4,6]C_6H_3[1,3](OH)_2$, F. 175°; elle se forme par action de l'acide nitrique à froid sur la résorcine et différentes résines, le *galbanum*, etc., en outre, par nitration du m-nitrophénol et d'un certain nombre de dinitrophénols. Par action du sulfate de fer et de l'eau de chaux, la trinitrosorésorcine donne lieu à une coloration verte (acide

picrique : rouge sang). **Ether diéthylique**, F. 120° (C. 1903 II, 829); l'étain et l'acide chlorhydrique le réduisent en **éther oxyde de la triaminorésorcine**. L'acide styphnique, comme l'acide picrique, se combine aux carbures tels que le naphthalène, le phénanthrène, etc., et aux amines, en fournissant des combinaisons moléculaires bien cristallisées (C. 1909 I, 526).

Tétranitrorésorcine $(NO_2)_4C_6(OH)_2$, F. 152°; elle se transforme sous l'influence de l'eau à l'ébullition en trinitrochloroglucine (C. 1908 I, 724).

Thiorésorcine $C_6H_3(1,3)(SH)_2$, F. 27°, E. 243°; on l'obtient par réduction du chlorure benzène-m-disulfonique; elle fournit, lorsqu'on la chauffe avec l'isocyanate de phényle, un bisphénylcarbamate $C_6H_3(SCONHC_6H_5)_2$, F. 179° (B. 29, R. 177; C. 1900 I, 252).

Résorcines homologues. — De tous les diphenols qui figurent dans le tableau suivant, l'orcine que nous étudions un peu plus loin se trouve être de beaucoup le plus important :

| | | F. | E. |
|---------------------------------|------------------------------------|------|---------------------|
| Orcine | $CH_3[1]C_6H_3[3,5](OH)_2$ | 107° | 290° |
| Crésorcine | $CH_3[1]C_6H_3[2,4](OH)_2$ | 104° | 269° (B. 19, 136). |
| 2,6-Dioxytoluène | $CH_3[1]C_6H_3[2,6](OH)_2$ | 64° | — (B. 17, 1963). |
| 3,5-Dioxy-o-xylène | $(CH_3)_2[1,2]C_6H_3[3,5](OH)_2$ | 137° | — (A. 329, 305). |
| 2,4-Dioxy-m-xylène | $(CH_3)_2[1,3]C_6H_3[2,4](OH)_2$ | 147° | 149° (B. 23, 3114). |
| m-Xylorcine | $(CH_3)_2[1,3]C_6H_3[4,6](OH)_2$ | 125° | 277° (B. 19, 2318). |
| p-Orcine | $(CH_3)_2[4,4]C_6H_3[3,5](OH)_2$ | 163° | 279° |
| Mésorcine | $(CH_3)_2[1,3,5]C_6H_2[2,4](OH)_2$ | 149° | 275° (A. 215, 100). |
| Di-tert-amylrésorcine | $(C_4H_9)_2C_6H_3[1,3](OH)_2$ | 89° | — (B. 25, 2653). |

Orcine, 3,5-dioxytoluène $CH_3[1]C_6H_3[3,5](OH)_2$ (B. 15, 2995). On la rencontre à l'état naturel dans un grand nombre de lichens des genres *Roccella* et *Lecanora*, soit à l'état libre, soit sous forme d'*acide orcine-carbonique* ou *acide orsellique*, ou d'*éther diorsellique de l'érythrite* ou *érythrine* (t. I). On l'obtient à partir de l'acide orsellique par distillation sèche ou ébullition avec de la chaux.

L'orcine se retire également de l'extrait d'aloès par fusion avec les alcalis caustiques; on l'obtient, d'autre part, à partir du 1,3,5-dinitrotoluène et d'autres dérivés du toluène (B. 15, 2990), par distillation du s-dioxyphényl-acétate d'argent $(HO)_2[3,5]C_6H_3[1]CH_2CO_2Ag$ (B. 19, 1454) et en chauffant l'acide déhydracétique (v. t. I) avec une solution concentrée de soude caustique (B. 26, R. 316).

L'orcine cristallise avec $1H_2O$ en prismes incolores à six faces. Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther et possède une saveur douce. Hydratée, elle fond vers 56°, perd peu à peu de l'eau de cristallisation, fond anhydre à 107° et bout à 290°. La solution aqueuse est précipitée par l'acétate de plomb; le perchlorure de fer la colore en *bleu violet*. Le chlorure de chaux en solution détermine une coloration violet foncé qui disparaît rapidement. Les dérivés diazoïques conduisent à des matières colorantes azoïques. Avec l'anhydride phtalique, on n'observe pas la formation de fluorescéine (p. 241). Le chlore en milieu acétique fournit la **trichloro-orcine**, F. 127°; en milieu chloroformique, au contraire, il conduit à la **pentachloro-orcine** ou **1-méthyl-pentachlorocyclohexène-3,5-dione** (B. 26, 317) (p. 53).

Dinitroso-orcine $CH_3C_6H(OH)_2(NO)_2$, v. B. 29, 1608. **Nitroso-orcine, oxytolu-quinone-oxime** $CH_3[1]C_6H_2[3,3,4](OH)_2(NO)$; elle existe sous deux modifications :

aiguilles rouge sombre et cristaux jaune clair; à 128°, la forme rouge s'isomérisé en forme jaune (B. 39, 162); ce composé doit être envisagé comme dérivé d'une orthoquinone (p. 251); son **éther oxyde méthylique**, en effet, qui se forme aussi bien par méthylation de la quinone-oxime que par action de N_2O_5 sur l'éther oxyde monométhyle de l'orcine, fournit, par réduction, un o-aminophénol (B. 32, 3419; 36, 882). **Amino-orcine** et produits d'oxydation correspondants qui se rapprochent de la matière colorante du *tourne-sol* (v. plus loin), v. C. 1898 II, 974; 1903 I, 25.

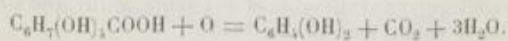
Lorsqu'on abandonne à l'air la solution ammoniacale d'orcine, elle se transforme en « *orcéine* » $C_{22}H_{23}N_2O_7$ (B. 23, R. 647) qui se précipite sous forme de poudre amorphe brun rouge. Elle se dissout dans l'alcool et dans les alcalis avec une coloration rouge foncé et les acides la reprécipitent de ses solutions. Elle se combine aux oxydes métalliques en fournissant des laques colorées en rouge. L'orcéine forme le constituant principal de l'*orselle* commerciale, également désignée sous les noms de « *persio* », pourpre française; on l'obtient comme l'orcine par action de l'ammoniaque à l'air sur les mêmes lichens. Le *tourne-sol* s'extrait également des lichens des genres *Rocella* et *Lecanora* par action d'ammoniaque et de carbonate de potassium. La solution bleue concentrée du sel de potassium formé constitue, mélangée à la craie ou au plâtre, le *tourne-sol* commercial.

Isorcine, érésorcine ou γ -orcine, action de la potasse sur l'acide 2,4-toluéne-disulfonique, à partir de l' amino-o-crésol, etc. On l'obtient, en outre, par réduction, à l'aide de poudre de zinc et de soude caustique, de la méthylène-bis-résorcine (v. ce nom), produit d'action de la formaldéhyde sur la résorcine. En répétant la condensation avec la formaldéhyde et en réduisant la méthylène-bis-crésorcine formée, on obtient la *m-xylorcine* (C. 1907 I, 547). D'une manière analogue, l'orcine conduit au 3,5-dioxy-o-xylène et au 1,2,6-triméthyl-3,5-dioxybenzène (A. 329, 305). La *p-xylorcine* ou β -orcine, obtenue à partir du m-dinitro-p-xylène se colore rapidement en rouge au contact de l'air chargé de vapeurs ammoniacales. Elle se forme également par distillation d'un certain nombre d'acides des lichens tels que l'*acide usuique*.

Mésorcine ou *dioxymésitylène*, à partir du dinitromésitylène.

Groupe de l'hydroquinone. — Les p-dioxybenzènes sont généralement désignés sous le nom d'hydroquinones, parce qu'on les obtient facilement par réduction des p-quinones qu'ils régénèrent inversement avec la même facilité par oxydation à l'aide de perchlorure de fer.

Hydroquinone, p-dioxybenzène $C_6H_4[1,4](OH)_2$, F. 169°; elle a été obtenue pour la première fois par distillation sèche de l'*acide quinique* (v. ce nom) et en chauffant sa solution aqueuse avec du peroxyde de plomb (Wöhler, A. 65, 349):



L'hydroquinone se forme à côté de glucose par dédoublement d'un glucoside: l'*arbutine* (v. ce nom), et se trouve dans *Protea mellifera* (B. 29, R. 416). On l'obtient, en outre, par oxydation électrolytique d'une solution alcoolique de benzène acidifiée par l'acide sulfurique (B. 27, 1942), par

fusion du p-iodophénol avec la potasse caustique à 180°, à partir de l'acide [2,5]-oxysalicylique, du p-aminophénol et, en petite quantité, par distillation des sels de l'acide succinique.

On prépare l'hydroquinone par réduction de la quinone à l'aide d'acide sulfureux; on l'extrait de la solution aqueuse par l'éther et on la fait recristalliser dans l'eau chaude renfermant une petite quantité d'acide sulfureux, après avoir décoloré la solution aqueuse sur du noir animal (B. 19, 1467).

L'hydroquinone est dimorphe, elle se sublime en feuillets monocliniques et cristallise en prismes hexagonaux; elle se décompose lorsqu'on la chauffe rapidement. Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle se combine à H₂S et SO₂ en fournissant des combinaisons cristallines qui sont décomposées par l'eau. L'ammoniaque colore sa solution aqueuse en rouge brun. L'acétate de plomb ne précipite la solution d'hydroquinone qu'en présence d'ammoniaque. Les agents d'oxydation tels que le perchlorure de fer, le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, oxydent l'hydroquinone en quinone en donnant naissance à un produit intermédiaire, la *quinhydrone* (p. 254). L'hydroquinone, de même que la quinone, se combine à l'hydroxylamine en fournissant la *quinonedioxime* (p. 259) (B. 22, 1283). Elle ne se combine pas aux sels de diazonium pour former des dérivés azotiques mais s'oxyde dans ces conditions en quinone (C. 1908 II, 409). L'hydroquinone est utilisée en photographie comme révélateur et en thérapeutique comme agent antimicrobien et antipyrétique.

Ethers oxydes. — **Éther monométhyle** CH₃O[4]C₆H₄[1]OH, F. 53°, E. 247°, à partir de la *méthylarbutine* (p. 243), ou action de l'iode de méthyle ou du méthylsulfate de potassium en présence des alcalis caustiques sur l'hydroquinone (B. 14, 1989). **Éther diméthyle**, F. 56°, E. 205°. **Éther monoéthyle**, F. 66°, E. 246°, contenu en petite quantité dans l'essence d'anis étoilé (badiane). **Éther diéthylique**, F. 71°. **Éther diphénylique**, F. 77° (A. 350, 97).

Hydroquinone-bis-chlorophosphine C₆H₄(OPCl₂)₂, F. 65°, E₂₅ 200° et **hydroquinone-bis-oxychlorophosphine** C₆H₄(OPOCl₂)₂, F. 123°, E₂₅ 270° (B. 27, 2568).

Diacétate d'hydroquinone C₆H₄(OCOCH₃)₂, F. 123°; **dibenzoate** C₆H₄(OCOC₆H₅)₂, F. 199°.

Hydroquinones homologues. — On les obtient généralement par action de SO₂ sur les quinones homologues. La **toluhydroquinone** et d'autres hydroquinones homologues se forment par action de l'acide sulfurique étendu à chaud sur la *p-tolyldihydroxylamine* et autres *p*-alcoylphényldihydroxylamines (p. 90), par migration atomique dans la molécule des *quinols* qui prennent intermédiairement naissance. D'une manière analogue, la formation caractéristique de la toluhydroquinone par oxydation du *p*-crésol à l'acide de persulfate de potassium est également due à la formation intermédiaire du toluquinol (B. 41, 299). La ***p*-xylohydroquinone** est connue sous le nom d'*hydrophlorone*. La **diméthylthymohydroquinone**, E. 249°, est contenue dans l'huile essentielle d'*Arnica montana* (A. 170, 363) ainsi que dans l'essence d'*Ayapana*, extraite d'*Eupatorium Ayapana* (B. 41, 509). La **ditert-amylhydroquinone** s'obtient par action de l'acide acétique cristallisable et de l'acide sulfurique sur un mélange d'hydroquinone et d'isomylène (B. 25, 2650).

| | |
|--------------------------------------|---|
| Toluhydroquinone | CH ₃ [1]C ₆ H ₃ [2,5](OH) ₂ , F. 124° (A. 215, 159); (B. 15, 2981). |
| <i>o</i> -Xylohydroquinone | (CH ₃) ₂ [1,2]C ₆ H ₃ [3,6](OH) ₂ , » 124° (B. 18, 2673). |
| <i>m</i> -Xylohydroquinone | (CH ₃) ₂ [1,3]C ₆ H ₃ [2,5](OH) ₂ , » 150° (B. 18, 1151). |
| <i>p</i> -Xylohydroquinone | (CH ₃) ₂ [1,4]C ₆ H ₃ [2,5](OH) ₂ , » 212° (A. 215, 169). |

| | | |
|----------------------------|--|------------------------|
| Cumohydroquinone | $(\text{CH}_3)_2[1,2,4]\text{C}_6\text{H}[3,6](\text{OH})_2$ | F. 169° (B. 18, 1152). |
| Thymohydroquinone. | $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)[1,4]\text{C}_6\text{H}_2[2,5](\text{OH})_2$ | » 139°, E. 290°. |
| Di-tert.-amylhydroquinone. | $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_6\text{H}_2[1,4](\text{OH})_2$ | » 185°. |

Hydroquinones substituées. — L'acide chlorhydrique concentré ou l'acide bromhydrique réagissent sur la p-quinone en donnant naissance aux monochloro- et monobromohydroquinones (B. 12, 1504); ils réagissent d'une manière analogue sur la monochloroquinone en conduisant à la dichlorohydroquinone, etc. (A. 210, 153). Les di-, tri- et tétrachlorohydroquinones s'obtiennent par action de SO_2 sur les quinones chlorées correspondantes; les acides gras réagissent sur la tétrachlorohydroquinone en donnant naissance à des éthers bien cristallisés (C. 1899 II, 336).

| | |
|------------------------------------|----------------------------------|
| Monochlorohydroquinone F. 104°; | Monobromohydroquinone F. 110° |
| [2,5]-Dichlorohydroquinone » 166°; | [2,5]-Dibromohydroquinone » 186° |
| [2,6]-Dichlorohydroquinone » 158°; | [2,6]-Dibromohydroquinone » 163° |
| Trichlorohydroquinone » 134°; | Tribromohydroquinone » 136° |
| Tétrachlorohydroquinone » 232°; | Tétrabromohydroquinone » 244°. |

Nitrohydroquinone. F. 133°, action du persulfate d'ammoniaque sur le nitrophénol (J. pr. Ch. [2] 48, 179). On obtient par nitration de l'éther oxyde diéthylique et du diacétate d'hydroquinone la [2,3]-dinitro- et la [2,5]-dinitro-diéthylhydroquinone, F. 233° et 176° (A. 215, 149) qui conduisent l'une et l'autre à la même trinitrodiéthylhydroquinone, F. 130° et, d'autre part, le diacétate de [2,5]-dinitrohydroquinone, F. 96°. Cette dernière combinaison échange facilement un groupement NO_2 contre un groupement NHC_6H_5 (B. 24, 3824). **Dinitrohydroquinone**, à partir de la dinitroarbutine et du diacétate de dinitrohydroquinone.

Les dérivés nitrés de l'hydroquinone se réduisent en aminohydroquinones (B. 22, 1656; 23, 1211). La 4,4-diaminohydroquinone s'obtient à partir de la dioxime de la 2,5-dioxyquinone (p. 256).

Acide dichlorohydroquinone-disulfonique $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$, action du bisulfite de potassium sur la tétrachloroquinone (A. 114, 324). Sa solution aqueuse est colorée en bleu indigo par le perchlorure de fer. Oxydé par l'oxygène atmosphérique, en présence de potasse caustique à l'ébullition, il donne naissance à l'acide euthiochronique (p. 257).

Monothiohydroquinone $\text{C}_6\text{H}_4[1,4](\text{OH})(\text{SH})$, F. 30°, E. 167°, condensation du chlorure de p-diazophénol avec le xanthogénate de potassium. **Sulfure de p-oxydiphényle** $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{OH}$; on l'obtient en chauffant l'acide benzenesulfonique avec le phénol à 150° (C. 1904 I, 130). **Dithiohydroquinone** $\text{C}_6\text{H}_4[1,4](\text{SH})_2$, F. 98°, à partir du chlorure d'acide p-benzenedisulfonique ou du disulfure de p-diazophényle; il s'oxyde peu à peu à l'air en disulfure de p-phénylène $[\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2]_x$. Il se transforme par méthylation en diméthylsulfure de p-phénylène $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SCH}_3)_2$, F. 85°, qui, par oxydation nitrique, fournit un disulfoxyde $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SOCH}_3)_2$, F. 188° et une disulfone $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$, F. 260° (B. 42, 2721).

Triphénols, phénols trivalents.

Les trois trioxybenzènes isomères sont le pyrogallol, la phloroglucine et Poxhydroquinone.

En dehors des modes de formation généraux des polyoxybenzènes, il faut

également citer l'hydrolyse des polyaminobenzènes (p. 134), réaction que l'on utilise en particulier à la préparation des phloroglucines ou trioxybenzènes symétriques.

Pyrogallol, *acide pyrogallique* $C_6H_3[1,2,3](OH)_3$, F. 132°; le pyrogallol se forme par élimination de CO_2 dans la molécule de l'acide gallique ou acide pyrogallolcarbonique $CO_2H[1]C_6H_2[3,4,5](OH)_3$ sous l'influence de la chaleur (Scheele, 1786) ou de préférence par action de l'eau à 210°; on l'obtient également par fusion avec la potasse caustique des deux acides *p*-chlorophénol-disulfoniques et de l'hématoxyline. Le pyrogallol cristallise en feuillets brillants ou en aiguilles. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther. Ses solutions alcalines absorbent énergiquement l'oxygène en conduisant d'abord, surtout lorsqu'on emploie l'hydrate de baryte, à l'hexaoxydiphényle $(HO)_2C_6H_2.C_6H_2(OH)_2$ (B. 35, 2954) qui se décompose ensuite en CO_2 , acide acétique et matières brunes. On utilise le pyrogallol au dosage de l'oxygène dans les mélanges gazeux et comme révélateur photographique. Le pyrogallol réduit rapidement les sels d'argent, de mercure et d'or en s'oxydant lui-même en acide acétique et acide oxalique.

Le sulfate de fer renfermant de l'oxyde colore les solutions de pyrogallol en bleu, le perchlorure de fer les colore en rouge. L'acétate de plomb fournit un précipité blanc de $C_6H_3(OH)_3OPbOH$. En solution aqueuse ou alcoolique, le pyrogallol se colore par addition d'une solution d'iode en rouge pourpre; l'acide gallique et le tannin donnent lieu à une réaction identique. Par oxydation électrolytique, le pyrogallol se transforme en purpurogalline (C. 1903 I, 927; 1904 I, 798, 1005).

Ether oxyde 1-monométhylque, F. 40°, E. 147°. Ether 2-monométhylque, F. 87°, E. 155°. Ether 1,3-diméthylque, F. 51-52°, E. 253°, contenu dans la créosote du goudron de hêtre (B. 11, 333, M. 19, 557); on l'obtient également par saponification partielle de l'éther oxyde triméthylque du pyrogallol. Il est à remarquer que dans cette réaction c'est le groupement méthoxyle médian qui se saponifie le plus facilement (C. 1905 II, 1062). Les agents d'oxydation oxydent l'éther diméthylque du pyrogallol en *cérulignone* (v. ce nom), dérivé du diphényle. Ether 1,2-diméthylque, E. 235° (C. 1904 II, 1418). Ether triméthylque, F. 47°, E. 235° (B. 21, 607, 2020). Ethers éthylique, diéthylique et triéthylique, F. 95°, F. 79°, F. 39°.

L'acétate diméthylque, liquide sirupeux, se transforme, par oxydation chromique, en une quinone $C_6H_2(OCH_3)_2O_2$; le triacétate est cristallisé. Carbonate de pyrogallol $OHC_6H_2\left(\begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ O \end{smallmatrix}\right)CO$, F. 133°, action de $COCl_2$ sur le pyrogallol en milieu pyridique. Par action de l'eau chaude, il régénère le pyrogallol (B. 37, 106).

Trichloropyrogallol $C_6Cl_3(OH)_3$, F. 177° (décomp.) (B. 20, 2035).

4-Bromopyrogallol $Br[4]C_6H_2[1,2,3](OH)_3$, F. 140° (décomp.); **4,6-dibromopyrogallol** $Br_2[4,6]C_6H_2[1,2,3](OH)_3$, F. 158° (décomp.); on les obtient par bromuration du carbonate de pyrogallol. **Tribromopyrogallol** $C_6Br_3(OH)_3$, action du brome sur le pyrogallol; chauffé avec le brome, il se transforme en **xanthogallol** $C_{16}H_3Br_3O_6$, F. 122° (A. 245, 335).

4-Nitro- et 4,6-dinitropyrogallol, F. 162° et 208°; on les obtient par nitration du carbonate de pyrogallol. Par réduction, ils donnent naissance aux dérivés

aminés correspondants, composés très oxydables qui, sous l'influence de l'eau ou des acides étendus à l'ébullition, se transforment respectivement en 1,2,3,4-tétraoxy- et pentaoxybenzène (B. 37, 114).

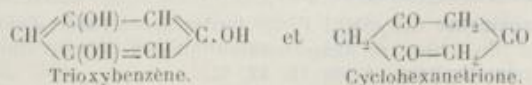
Ether oxyde diméthylque du méthylpyrogallol $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)_2$, F. 36°, E. 263°, contenu dans la créosote du goudron de hêtre (B. 12, 1371). **Ether [4,5]-diméthylque du [1]-méthyl-[3,4,5]-pyrogallol, iridol**, F. 57°, E. 249°, distillation de l'acide iridique $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)_2$ (B. 26, 2018). **Ether diméthylque du propylpyrogallol, pikamar** $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)_2$, E. 245°, découvert par Reichenbach dans la créosote de hêtre (A. 8, 224; B. 11, 329). **Ether triméthylque du 5-aminopyrogallol** $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2$, F. 114°, à partir de l'amide triméthylgallique (A. 340, 224).

Phloroglucine $\text{C}_6\text{H}_2[1,3,5](\text{OH})_3$; elle fond à 218° lorsqu'on la chauffe rapidement. Elle a été isolée pour la première fois, en 1855, par Hlasiwetz, dans le dédoublement de la *phlorétine* (v. ce nom); on l'obtient également par hydrolyse de la *quercétine*, de l'*hespéridine* et d'autres *glucosides* (v. ce nom). Elle se forme par fusion de différentes résines, telles que la caléchine, le kino, la gomme-gutte, le sang-dragon, etc., avec la potasse. La phloroglucine s'obtient par fusion avec la soude de la résorcine (p. 240) (B. 14, 954; 18, 1323), de l'orcine (p. 242) et de l'acide benzènesulfonique (p. 198). L'*éther phloroglucinedicarbonique* synthétique (v. ce nom) se transforme par saponification et élimination de 2CO_2 en phloroglucine (B. 18, 3454). On la prépare plus facilement à partir du triaminobenzène (p. 134) qu'il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'isoler: on hydrolyse directement par l'acide chlorhydrique à l'ébullition la solution du sel double d'étain obtenue à partir du trinitrobenzène.

On obtient par des procédés analogues les phloroglucines homologues: **mono-, di- et triméthylphloroglucines** $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})_3$, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_3$, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3(\text{OH})_3$, fondant à 215°, 163° et 184° (C. 1893 II, 537; 1900 I, 600, etc.).

La phloroglucine cristallise avec $2\text{H}_2\text{O}$ en grands prismes qui s'effleurissent à l'air. A 100°, elle perd toute son eau de cristallisation, fond à 218° et se sublime. Elle possède une saveur sucrée et se dissout très facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le perchlorure de fer colore sa solution aqueuse en bleu violet; l'acétate de plomb donne un précipité. Par action d'un courant de chlore sur sa solution aqueuse, la phloroglucine se dédouble en *acide dichloracétique* et *tétrachloracétone* (p. 54); on obtient comme produit intermédiaire l'*hexachlorocyclohexanetrione*; les phloroglucines homologues donnent lieu à une réaction semblable (C. 1899 II, 759). Action du brome, v. B. 23, 1707. La phloroglucine se transforme par réduction en *phloroglucite* (v. ce nom) ou *cyclohexanetriol* sym. (B. 27, 357).

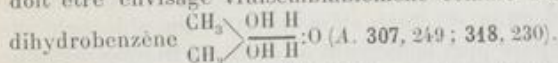
La phloroglucine se comporte dans la plupart de ses réactions, par exemple vis-à-vis de l'isocyanate de phényle (B. 37, 4637; v. par contre B. 38, 48), comme un phénol trivalent $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$; elle se combine, d'autre part, à 3 molécules d'hydroxylamine en fournissant une trioxime (v. plus loin), ce qui conduit à l'envisager également comme une tricétone et à lui attribuer la constitution d'une *cyclohexanetrione* (B. 49, 159):



On peut s'expliquer la formation de la trioxime en admettant que la forme [1,3,5]-trioxybenzène soit la pseudoforme labile de la phloroglucine.

La phloroglucine réagit également sous la forme cétonique quand on la soumet à l'action des agents de méthylation : iodure de méthyle et alcalis ; elle conduit finalement à l'hexaméthylphloroglucine ou hexaméthylcyclohexanetrioxone $C_6(CH_3)_6O_3$, F. 80°, E. 248°, que l'on obtient également par méthylation des méthylphloroglucines et que l'acide chlorhydrique fumant dédouble en di-isopropylcétone et acide isobutyrique (B. 23, R. 462; C. 1899 II, 760). La condensation de la phloroglucine ou de ses homologues avec l'aldéhyde salicylique est caractéristique ; dans cette réaction, la phloroglucine et ses homologues réagissent à la fois sous la forme cétonique et sous la forme phénolique (M. 21, 62) en conduisant aux fluorones (v. ce nom).

La phloroglucine se combine facilement à la formaldéhyde en fournissant la méthylène-bis-phloroglucine $CH_2[C_6H_3(OH)_3]_2$, dérivé du diphenylméthane qui, par réduction à l'aide de poudre de zinc et de soude caustique, se dédouble en phloroglucine et méthylphloroglucine en fournissant aussi de petites quantités de diméthyl- et de triméthylphloroglucine (A. 329, 269). L'acide filicannique, extrait de *Aspidium filix mas*, possède une constitution voisine de ce composé et, réduit par la poudre de zinc et la soude caustique, donne naissance, à côté de phloroglucine, de mono-, di- et triméthylphloroglucine à l'acide butyrylfilicique ; ce dernier acide, soumis à l'action prolongée des réactifs précédents, se dédouble en acide n-butyrique et acide filicique qui doit être envisagé vraisemblablement comme le gem.-diméthylidioxycéto-



Phloroglucinetrioxime $C_6H_6(NO)_3$, poudre cristalline, détonant à 135°. La phénylhydrazine se fixe sur la phloroglucine de la même façon que sur l'éther oxalacétique et l'éther dicétosuccinique (p. 174).

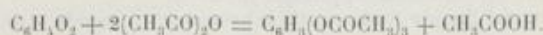
Trinitrosophloroglucine $C_6(NO)_3(OH)_3$ (B. 41, 1375) et trinitrophloroglucine $C_6(NO_2)_3(OH)_3$; elles fournissent par réduction la triaminophloroglucine $C_6(NH_2)_3(OH)_3$ qui, traitée par MnO_2 et le carbonate de soude à l'ébullition, se transforme en acide croconique (p. 259) (B. 26, 2185).

Ethers oxydes de la phloroglucine. On les obtient en traitant les phloroglucines par les alcools en présence d'acide chlorhydrique ou par méthylation à l'aide de diazométhane ou de sulfate de diméthyle en solution étherée (C. 1906 II, 4836). L'éther monométhylé, F. 75-78°, E. 213°, fournit un dérivé mononitrosé qui se transforme facilement en oxyméthoxy-p-quinone dont il peut être considéré comme la monoxime (C. 1903 I, 283) et un dérivé dinitrosé qui fournit par réduction le diaminodioxyanisole. L'éther diméthylé, F. 37°, E. 172-175°, fournit par action de N_2O_5 simultanément un dérivé o- et un dérivé p-nitrosé qui peuvent être séparés sous forme de 3,5-diméthoxy-o-quinone-oxime, feuillets rouges et 3,5-diméthoxy-p-quinone-oxime, aiguilles jaunes (M. 21, 15). L'éther triméthylé, F. 52°, E. 253°, s'obtient également par dédoublement de la méthylidihydrocotéine (v. ce nom) à l'aide de potasse caustique. L'éther triphénylique $C_6H_3(OC_6H_5)_3$, F. 112°, s'obtient en chauffant le tribromobenzène sym. avec le phénate de sodium en présence de bronze de cuivre (A. 350, 102). Produits de chloruration des éthers oxydes de la phloroglucine, v. C. 1902 II, 739.

Triacétate de phloroglucine, F. 105°.

Trithiophloroglucine $C_6H_3(SH)_3$, F. 58°, réduction à l'aide d'étain et d'acide chlorhydrique du chlorure benzénetrissulfonique symétrique. Triacétate, F. 74°. Ether triméthylé, F. 68° (B. 42, 3252).

Oxyhydroquinones. — Elles se forment par réduction des oxyquinones. L'**oxyhydroquinone** $C_6H_4(1,2,4)(OH)_2$, F. 140°, s'obtient à côté de tétra- et d'hexaoxydiphényle par fusion de l'hydroquinone avec la potasse caustique (B. 18, R. 24). Le meilleur procédé de préparation consiste à partir de son triacétate, F. 97°, que l'on obtient facilement lui-même en chauffant la benzoquinone avec l'anhydride acétique et l'acide sulfurique concentré (A. 311, 344; C. 1899 I, 1094).



L'amalgame de sodium réduit l'oxyhydroquinone en dihydrorésorcine (p. 240); le perchlorure de fer la colore en brun vert. Son éther oxyde triéthyle $C_6H_4(O.C_2H_5)_3$, F. 33°, se forme par dédoublement de l'acide triéthoxybenzoïque (à partir de l'esculetine) et par éthylation de l'oxyhydroquinone (B. 20, 1133; C. 1901 II, 768); l'éther oxyde triméthyle $C_6H_4(OCH_3)_3$, que l'on obtient à partir de la *méthoxyquinone* (p. 256), bout à 247°.

Oxyhydroquinones nitrées et halogénées, v. B. 34, 2837.

Hydroquinone-monomercaptan $C_6H_4(OH)_2SH$, F. 120°; elle se forme par dédoublement de l'acide *hydroquinonethiosulfonique* $C_6H_4(OH)_2S.SOH$ et des dérivés sulfurés analogues de l'hydroquinone que l'on obtient par action de l'hyposulfite de sodium et d'autres thioacides sur la benzoquinone. L'iode l'oxyde en **disulfure d'hydroquinone** $[C_6H_4(OH)_2]_2S_2$, F. 483° (C. 1906 II, 4467).

Tétraphénols, phénols tétravalents. — Les trois tétraoxybenzènes isomères sont connus.

1. Apionol, v-tétraoxybenzène, [phénotétrol] $C_6H_2(1,2,3,4)(OH)_4$, aiguilles, F. 161°. On l'obtient par ébullition aqueuse du chlorhydrate d'aminopyrogallol (p. 247). Les solutions alcalines de tétraoxybenzène n'absorbent pas l'oxygène (B. 37, 149). **Tétraacétate**, F. 136°. Le **diméthylapionol**, F. 106°, E. 298°, se forme par action de la potasse caustique sur l'acide *apiolique*. **Tétraméthylapionol** $C_6H_2(OCH_3)_4$, F. 81°. **1,2-Méthylène-3,4-diméthylapionol, apione** $C_6H_2(O_2CH_2)(OCH_3)_2$, F. 69°; on l'obtient en chauffant l'acide *apiolique* ou acide *apionecarbonique* avec l'acide sulfurique étendu (B. 24, 2608; 29, 1806).

1-n-Propyl-[2,3,4,5]-tétraoxybenzène, on l'obtient sous forme d'éther méthylénique-diméthyle, *dihydroapiol*, F. 25°, E. 292°, par réduction de l'*isoapiol*.

2. as-Tétraoxybenzène $C_6H_2(1,2,3,5)(OH)_4$; on n'a pu encore l'obtenir jusqu'à présent à l'état pur en quantité appréciable (v. B. 26, 2029; M. 20, 927); son éther oxyde monométhyle $(CH_3O)[1]C_6H_2(2,3,5)(OH)_3$ est l'*irétol* que l'on obtient par dédoublement à l'aide de potasse caustique de l'*irigénine* (extraite de la racine de violettes) ou, synthétiquement, par réduction de l'éther oxyde méthyle de l'acide picrique (p. 221) et substitution, par hydrolyse, des groupements aminés par des groupements oxyhydryles. L'éther oxyde 1,3-diméthyle, F. 158°, s'obtient à partir de la 1,3-diméthoxy-2,5-quinone (p. 256). Ether oxyde triméthyle, F. 146°, action de SO_3H_2 étendu sur l'éther oxyde triméthyle du 5-aminopyrogallol (p. 247) (A. 340, 225). Ether tétraméthyle, F. 47°, E. 271°, v. B. 23, 2291. Le **tétraoxy-m-xylène** $C_6(1,3)(CH_3)_2(OH)_2$, F. 189°, se forme par réduction de la dioxy-m-xylone (p. 257) (M. 21, 1).

3. s-Tétraoxybenzène $C_6H_2(1,2,4,5)(OH)_4$, F. 215-220°; on l'obtient par réduction de la 1,4-dioxy-2,5-quinone (p. 256) à l'aide de chlorure d'étain. **Ether 1,4-diméthyle**, F. 170°; **éther tétraméthyle**, F. 102° (C. 1907 II, 808). **Tétraacétate**, F. 217° (B. 21, 2374).

Dichlorotétraoxybenzène, *acide hydrochloranilique* $C_6Cl_2(OH)_4$, action de l'acide sulfureux dissous à chaud sur l'acide chloranilique (p. 256) (A. 146, 32). **Amino-s-tétraoxybenzène**, action du chlorure d'étain sur la nitrodioxyquinone; **nitro-amino-s-tétraoxybenzène** et **diamino-s-tétraoxybenzène** (B. 18, 502), à partir de l'acide nitranilique (p. 257). Le dérivé diaminé, traité par la potasse à l'ébullition, se dédouble en ammoniac et *acide croconique* (p. 259); par oxydation, il se transforme en *diaminodioxyquinone* (p. 257).

Sels alcalins de l'acide hydro-euthiochronique, v. *acide euthiochronique*, p. 257.

Pentaphénols, phénols pentavalents. — **Pentaoxybenzène** $C_6(OH)_5H$, cristaux incolores, action de l'eau à l'ébullition sur le diaminopyrogallol (B. 37, 122). **Pentaacétate**, F. 165°. Son éther oxyde diéthylique $C_6H[2,4,6](OH)_3[1,3](OC_2H_5)_3$, prend naissance par action de l'eau à l'ébullition sur l'éther oxyde diéthylique de la triaminorésorcine (p. 242) (C. 4903 H, 829).

Hexaphénols, phénols hexavalents. — Nous avons déjà cité, à propos des réactions de cyclisation benzénique (p. 47), la formation de l'*hexaoxybenzène potassé* ou *potassium carbonyle* (obtenu pour la première fois en 1834 par Liebig, A. 11, 182) par action d'un courant d'oxyde de carbone sur le potassium chauffé; la constitution de ce composé a été établie par Nietzki et Benekiser en 1885. Lorsqu'on fait réagir l'acide chlorhydrique sur le produit brut de réaction de l'oxyde de carbone sur le potassium, on obtient l'hexaoxybenzène:

Hexaoxybenzène $C_6(OH)_6$ (v. ci-dessus); il se forme aussi par réduction de la perquinone (p. 258) à l'aide de chlorure d'étain et d'acide chlorhydrique et se sépare sous forme de fines aiguilles gris blanc. Ces aiguilles se colorent à l'air en rouge violet, sont infusibles et ne se décomposent que vers 200°. L'acide nitrique concentré l'oxyde en perquinone. Par action de l'acide acétique et de l'acétate de soude à chaud, on obtient le dérivé hexaacétylé $C_6(O_2C_2H_5)_6$, masse cristalline fondant à 203° (B. 18, 506).

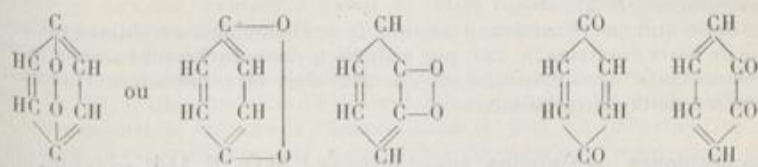
8. Quinones.

On donne le nom de quinones à toutes les combinaisons dans lesquelles deux atomes d'hydrogène aromatiques du noyau benzénique sont substitués par deux atomes d'oxygène. La substitution porte sur les positions o- ou p-. On distingue, d'après cela, les ortho- et les paraquinones; les paraquinones jouissent, dans le cas des carbures aromatiques à un seul noyau, d'une importance capitale. Les métaquinones ne sont pas connues.

Constitution. — La constitution des quinones des carbures cycliques à un seul noyau n'est pas encore exactement établie. On les envisage soit comme des dérivés benzéniques, les atomes d'oxygène étant soudés l'un à l'autre, soit comme des dérivés o- et p-dihydrobenzéniques renfermant deux groupements cétoniques.

La première hypothèse rapproche les quinones, qui sont en effet des agents d'oxydation énergiques, des peroxydes (Gröbe, 1867, Z. f. Ch. N. F. 3, 39). Par réduction, les quinones ne conduisent pas aux diglycols des dihydrobenzènes, mais bien à des dioxybenzènes, dérivés benzéniques vrais: les p-quinones donnent naissance aux hydroquinones, les o-quinones aux pyrocatechines. De plus PCl_5 substitue chaque atome d'oxygène par un atome de chlore. A

côté de la formule peroxyde, on assigne également aux quinones une formule dicétonique (Fittig, A. 180, 23) qui concorde avec l'existence d'une monoxime et d'une dioxime et, d'autre part, avec la fixation de 2 atomes et de 4 atomes de Br sur la paraquinone (*J. pr. Ch.* [2] 42, 61; B. 23, 3141). La plupart des auteurs envisagent le nitrosophénol (p. 223) comme une quinone-monoxime. Les différentes formules proposées pour l'o- et la p-quinone sont les suivantes :



Forme peroxyde des p- et o-quinones. Forme dicétonique des p- et o-quinones.

Actuellement, on adopte généralement la formule dicétonique de préférence à la formule peroxyde.

Orthoquinones. — Les orthoquinones possèdent une stabilité bien inférieure à celle des paraquinones. L'o-quinone la plus simple n'est connue que depuis peu de temps (Willstätter, 1904). Les dérivés de substitution chlorés et bromés de l'o-quinone par contre sont connus depuis longtemps (Zincke).

o-Benzoquinone $C_6H_4(1,2)O_2$: l'o-benzoquinone se forme par oxydation ménagée à l'aide d'oxyde d'argent de la pyrocatechine (p. 237) en solution étherée (B. 37, 4744). Elle existe sous deux formes isomères (B. 41, 2380). Fraîchement préparée, elle constitue des prismes incolores qui se transforment rapidement en tables rouges d'une modification plus stable, se décomposant à 60-70°. Les deux formes jouissent de propriétés chimiques identiques. Ce sont des agents d'oxydation énergiques, mettant l'iode en liberté d'une solution acidulée d'iodure de potassium; par réduction à l'aide d'acide sulfureux, ils fournissent de la pyrocatechine. Les deux isomères correspondent peut-être aux deux formules indiquées précédemment : forme peroxyde et forme dicétonique. L'o-benzoquinone, au contraire de la p-quinone (p. 252), est inodore et n'est pas entraînable par la vapeur d'eau; elle se rapproche davantage, à ce point de vue, des o-quinones des carbures à noyaux condensés, p. ex. des β -naphtoquinone et phénanthrènequinone.

[1,2]-Diméthyl-[4,6]-benzoquinone $(CH_3)_2[1,2]C_6H_2[4,5]O_2$, longues aiguilles rouges, F. 102°; on l'obtient par oxydation à l'aide de bichromate de potassium et d'acide sulfurique du 5-oxy-4-amino-1,2-diméthylbenzène. **Tétrachloro-o-benzoquinone** $C_6Cl_4(1,2)O_2$, F. 131° et **tétrabromo-o-benzoquinone** $C_6Br_4(1,2)O_2$, F. 150°; elles prennent naissance par action de chlore ou de brome sur la pyrocatechine (p. 237) en milieu acétique (Zincke, B. 20, 1776). La tétrachloro-benzoquinone se combine à l'aniline en donnant naissance à la **dianilino-dichloro-o-benzoquinone** $C_6Cl_2(NHC_6H_5)_2O_2$, F. 195° qui, par action d'une nouvelle molécule d'aniline, se transforme en **dianilino-monochloroquinone-anile** $C_6HCl(NHC_6H_5)_2(O)(NC_6H_5)$, F. 180°. Ce composé est très vraisemblablement un dérivé de la p-quinone; il se transforme en effet par réduction à l'aide d'acide sulfureux en **dianilino-p-quinone-anile** (p. 263) (B. 38, 4103). La tétrabromo-o-benzoquinone se combine à l'aniline en fournissant des combinaisons analogues (B. 35, 3851). Les o-benzoquinones halogénées montrent une grande tendance à fournir des dérivés d'addition avec les classes de composés les plus diverses. C'est ainsi, par exemple, que la tétrabromo-o-benzo-

quinone fournit avec l'alcool méthylique une combinaison très stable $(C_6Br_2O_2)_2 \cdot CH_3OH$, F. 261°, qui se laisse facilement acétyler (B. 36, 434).

Les orthoquinones chlorées homologues s'obtiennent par action du chlore sur les chlorhydrates d'orthodiamines correspondants. Les chlorures o-dicétoniques qui prennent intermédiairement naissance peuvent être réduits en o-dioxybenzènes chlorés qui, par oxydation, conduisent finalement aux o-quinones chlorées (B. 27, 560).

L'o-benzoquinone et un grand nombre de ses homologues s'obtiennent sous forme de leurs dioximes (p. 259) par réduction des o-dinitrosobenzènes (p. 88) correspondants. L'o-nitrosophénol (p. 223) doit être considéré comme la monoxime de l'o-benzoquinone.

Paraquinones. — **Quinone, benzoquinone** $C_6H_4O_2$, F. 116°, obtenue pour la première fois en 1838 par Woskresensky par oxydation de l'acide quinique (v. ce nom), acide hexahydrotétraoxybenzoïque, à l'aide de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique. Woskresensky lui donna le nom de *quinoyle*, Berzélius celui de quinone (Berz. Jahresb. 19, 407).

La quinone se forme à partir du benzène par oxydation électrolytique (C. 1901 I, 348) ou à l'aide de peroxyde d'argent (B. 38, 3964) ; on l'obtient plus facilement encore par oxydation de l'hydroquinone ou dioxybenzène (p. 243) à l'aide de $FeCl_3$, et, d'une façon générale, par oxydation, le plus souvent à l'aide de bichromate et d'acide sulfurique, d'un grand nombre de dérivés p-disubstitués du benzène, entre autres de la p-phénylène diamine, de l'acide sulfanilique, du p-aminoazobenzène, du p-amino-phénol, de l'acide p-phénolsulfonique, du p-diaminodiphényle ou benzidine. On la prépare par oxydation de l'aniline à l'aide de bichromate de sodium et d'acide sulfurique (Nietzki, B. 20, 2283) ; il se forme dans cette réaction comme produit intermédiaire une matière colorante noire, le noir d'aniline (p. 97) (B. 42, 2147). L'oxydation de la *quinite* donne également naissance à la quinone.

La quinone cristallise en prismes jaune d'or. Elle possède une odeur caractéristique piquante et pénétrante et se sublime facilement. Elle attaque la peau et jouit de propriétés toxiques (C. 1902 II, 385). Elle est entraînable par la vapeur d'eau et est très soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Elle s'altère à la lumière solaire et, sous cette même influence, se combine à l'acétaldéhyde et à la benzaldéhyde en donnant respectivement naissance à la *dioxyacétophénone* et à la *dioxybenzophénone* (v. ces noms) (B. 31, 1214). La quinone précipite l'iode de la solution acidulée d'iodure de potassium, propriété qui peut être utilisée au titrage des solutions de quinone (C. 1899 II, 906 ; B. 43, 1171). L'acide sulfureux ou le zinc et l'acide chlorhydrique réduisent la quinone en quinhydrone, produit d'addition de la quinone et de l'hydroquinone qui, par action de l'hydrogène naissant, se réduit à son tour en hydroquinone. L'hydrogène en présence de nickel réduit finement divisé, transforme la quinone à 180-190° en hydroquinone, tandis qu'à température inférieure on obtient, par fixation de 6 atomes d'hydrogène, le 1,4-cyclohexanediol (v. ce nom) (C. 1908 I, 1458).

La p-quinone se dissout à froid dans l'acide nitrique concentré ; à chaud,

elle se décompose avec formation d'acide oxalique et d'acide cyanhydrique. Le peroxyde d'argent la dédouble en acide maléique et CO_2 (p. 54; B. 39, 3715). La quinone se combine au brome en fournissant les di- et tétrabromures de quinone, F. 86° et F. $170-175^\circ$. Le dérivé d'hydrogénation correspondant au tétrabromure de quinone, la 1,4-cyclohexanedione ou p-dicétohexaméthylène (v. ce nom), s'obtient à partir de l'éther succinylsuccinique. La quinone conduit par action d'anhydride acétique et d'acide sulfurique concentré au triacétate d'oxyhydroquinone (p. 249).

Le pentachlorure de phosphore transforme la quinone en p-dichlorobenzène (p. 70), le chlorhydrate d'hydroxylamine conduit à la quinone-monozime ou nitrosophénol (p. 223) et à la quinone-diozime (p. 259). La phénylhydrazine la réduit en hydroquinone; les α -alcoylphénylhydrazines réagissent, d'une manière analogue, en donnant naissance à des tétrazones (p. 189); par contre les nitro- et acylphénylhydrazines fournissent les monohydrzones correspondantes (p. 261). Les atomes d'hydrogène du noyau de la quinone peuvent être assez facilement substitués. La substitution s'effectue tantôt avec réduction, tantôt sans réduction en hydroquinone. La quinone se combine à l'acide cyanhydrique en fournissant la dicyanohydroquinone $\text{C}_6\text{H}_2[1,4](\text{OH})_2[2,3](\text{CN})_2$; elle se combine à l'acide benzènesulfonique en conduisant à la dioxylidiphénylsulfone $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ (réaction générale des dérivés quinoniques, v. p. 202). Les thioacides répondant à la formule générale RSH , dans laquelle R représente un radical acide, comme par exemple l'acide thiosulfurique, les acides monothiocarboniques, l'acide xanthogénique, l'acide sulfocyanhydrique, etc., se combinent à la quinone en fournissant des dérivés sulfurés de l'oxyhydroquinone tels que $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{S}\cdot\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{S}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{S}\cdot\text{CS}\cdot\text{OC}_6\text{H}_5$, etc. (C. 1906 II, 1466). Les benzhydrols (v. ce nom) réagissent en donnant naissance, par élimination d'eau, à des combinaisons telles que $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$, qui se rattachent au groupe des substances aromatiques polycycliques (B. 32, 2146). Par action de l'aniline, la quinone conduit au diaminoquinonedianile. Les sels de pyridine et de quinoléine se fixent sur la quinone en donnant des produits d'addition (C. 1903 I, 1408). La quinone se combine à un certain nombre de sels métalliques des hydracides en fournissant des produits d'addition colorés en rouge foncé (B. 41, 2568). Avec les hydracides eux-mêmes, on obtient des hydroquinones mono- et dihalogénées (A. 336, 108). Sous l'influence des alcools primaires à l'ébullition, en présence de chlorure de zinc, la quinone donne naissance aux dialcoyloxyquinones (B. 34, 3993).

Condensation des quinones avec l'éther acétylacétique avec formation de dérivés de la coumarone, v. ce dernier nom. Fixation de diazométhane sur la quinone, v. B. 32, 2292.

Produits d'addition phénoliques de la quinone (A. 215, 134). — Les produits d'addition phénoliques les plus importants de la quinone sont ceux qu'elle fournit avec les mono- et les diphénols. En général, la quinone se combine à 2 molécules de monophénol et à 1 molécule de diphénol. On connaît cependant plusieurs exceptions à cette règle (B. 42, 1149). Les produits d'addition phénoliques de la quinone se distinguent par l'intensité de leur couleur ainsi que par l'extrême facilité avec laquelle ils se dédoublent en leurs composants.

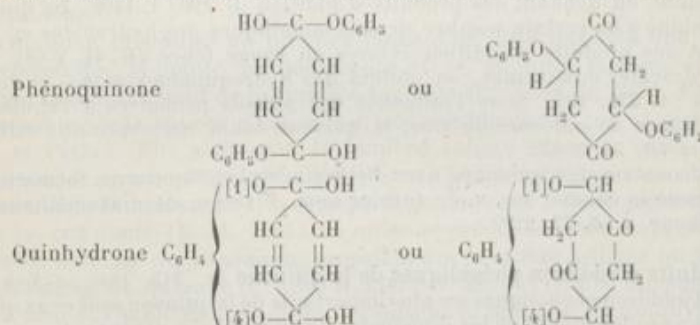
Phénoquinone $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, F. 71° ; elle se forme par fixation du phénol sur la quinone. Elle est très facilement volatile et cristallise en aiguilles rouges; la potasse caustique la colore en bleu, l'eau de baryte en vert. Produits d'addition avec les phénols homologues v. C. 1898 I, 887. Lorsqu'on chauffe les

phénols avec la quinone avec ou sans addition d'acide sulfurique, on obtient des combinaisons incolores sans qu'il se produise de départ d'eau; ces combinaisons diffèrent très nettement des phénoquinones et doivent être envisagées vraisemblablement comme des éthers oxydes diphenyloxydés : on obtient par exemple, à partir de la résorcine et de la quinone le composé $\text{OHC}_6\text{H}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ (B. 30, 2563; C. 1898 II, 156).

Thiophénoquinone $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$; on l'obtient d'une manière analogue par action du thiophénol sur la quinone, sous forme de cristaux bronzés qui se colorent en bleu au contact de soude caustique. Par oxydation ménagée, elle se transforme en 3,6-diphénylthioquinone ($\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$)₂(3,6) C_6H_2 (1,4) O_2 , F. 257°, qui se réduit facilement elle-même en 3,6-diphénylhydroquinone. Par acétylation de la thiophénoquinone, on obtient, par dédoublement de la molécule, le diacétate d'hydroquinone (A. 336, 85). Les combinaisons analogues à la thiophénoquinone prennent également naissance par action des mercaptans acycliques sur la quinone.

Quinhydrone $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$; elle se forme par combinaison directe de la quinone et de l'hydroquinone. On l'obtient comme produit intermédiaire dans la réduction de la quinone et par oxydation de l'hydroquinone, par exemple à l'aide de perchlorure de fer ou par électrolyse (B. 29, R. 1122); par oxydation plus profonde, on obtient la quinone; par réduction, au contraire, il se forme de l'hydroquinone. On l'obtient sous forme de cristaux verts, à éclat métallique; elle est douée d'une odeur quinonique, fond facilement et se dissout en donnant lieu à une coloration jaune dans les dissolvants organiques tels que le benzène, l'alcool etc., avec dissociation ultérieure en quinone et hydroquinone (C. 1905 I, 869). Sous l'influence de l'eau à l'ébullition, elle se dédouble en quinone et hydroquinone.

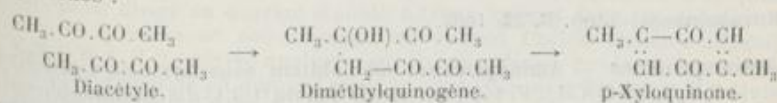
On a proposé plusieurs formules de constitution pour ces différents composés (B. 28, 1615; 29, R. 903; A. 336, 90) que l'on considère soit comme des hémiacétals, soit comme des dérivés du dioxy-p-dicétohexaméthylène :



Aucune de ces formules n'explique l'intensité de coloration et la facilité de dissociation de ces produits d'addition de la quinone. On incline pour cette raison depuis quelque temps à considérer les phénoquinones et les quinhydrones comme des combinaisons moléculaires peu stables dont la structure ne peut pas se traduire numériquement par des variations de valences oxonium, v. B. 43, 3603.

p-Quinones homologues. — Les p-quinones homologues se forment : 1. par

oxydation à l'aide de perchlorure de fer des p-dioxybenzènes ou hydroquinones correspondants ainsi que par oxydation à l'aide de perchlorure de fer, d'acide chromique ou de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique des p-diamines, p-aminophénols (par exemple aminothymol) et d'un certain nombre d'autres dérivés disubstitués para. 2. Les dérivés monosubstitués des carbures benzéniques, avant tout les amino- et oxyalcoylbenzènes ou alcoylphénols, conduisent eux aussi par oxydation chromique aux p-quinones; par exemple, l'o-toluidine fournit la **toluquinone**, le thymol et le carvacrol fournissent la **thymoquinone**. Dans certains cas, la formation de p-quinone a lieu par remplacement d'un alcoyle par l'oxygène; c'est ainsi que l'aminomésitylène (B. 18, 1159) conduit par oxydation à la m-xyloquinone, la pseudocumidine à la p-xyloquinone (v. *quinols*). 3. La p-xyloquinone et la duroquinone s'obtiennent synthétiquement par action des alcalis caustiques sur les α -dicétones acycliques: *diacétyle* et *acétylpropionyle* (p. 48); on obtient comme produits intermédiaires les *quinogènes* qui se transforment ensuite en p-quinones:



La p-xyloquinone ou *phlorone* se rencontre dans le goudron de hêtre.

Propriétés. — Les p-quinones homologues jouissent de propriétés tout à fait analogues à celles de la benzoquinone. Elles sont colorées en jaune, possèdent l'odeur quinonique, se subliment facilement et, au point de vue chimique, se comportent comme la p-benzoquinone. Elles fournissent des quinhydrones (p. 254), se réduisent facilement sous l'influence de l'acide sulfureux en p-hydroquinones (p. 244) et fournissent avec l'hydroxylamine des nitrosophénols (p. 223) et des quinone-dioximes (p. 259), etc...

| | | |
|-------------------------------|---|---------------------------------|
| Toluquinone | $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[2,5]\text{O}_2$ | F. 67°. |
| o-Xyloquinone | $(\text{CH}_3)_2[1,2]\text{C}_6\text{H}_4[3,6]\text{O}_2$ | » 55°. |
| m-Xyloquinone | $(\text{CH}_3)_2[1,3]\text{C}_6\text{H}_4[2,5]\text{O}_2$ | » 102°. |
| p-Xyloquinone | $(\text{CH}_3)_2[1,4]\text{C}_6\text{H}_4[2,5]\text{O}_2$ | » 123°. |
| o-Ethylbenzoquinone | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2[2]\text{C}_6\text{H}_3[1,4]\text{O}_2$ | » 38° (B. 28, R. 741). |
| Pseudocumoloquinone | $(\text{CH}_3)_3[1,2,4]\text{C}_6\text{H}[3,6]\text{O}_2$ | » 11° (B. 27, 1430). |
| Duroquinone | $(\text{CH}_3)_3[1,2,4,5]\text{C}_6[3,6]\text{O}_2$ | » 111° (B. 29, 2171; 42, 4161). |
| Thymoquinone | $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)[1,4]\text{C}_6\text{H}_2[2,5]\text{O}_2$ | » 45°, E. 232°. |

Lorsqu'on abandonne à elle-même une solution éthérée de thymoquinone à la lumière solaire, il se sépare de la **polythymoquinone**, F. 200° (B. 18, 3195). Duroquinone, v. B. 29, 2176.

Dérivés halogénés des quinones. — On les obtient par substitution directe des quinones et par oxydation des hydroquinones halogénés (p. 245).

Chloranile, mélange de tri- et tétrachloroquinones, feuillets à reflets dorés; il se forme par action de chlore ou d'un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique sur un grand nombre de dérivés benzéniques, tels que l'aniline, le phénol, l'isatine (v. ce nom) (B. 29, R. 236). Le chloranile est utilisé comme agent d'oxydation pour la préparation de certaines matières colorantes. On sépare la tri- de la tétrachloroquinone en utilisant la solubilité de ce dernier dérivé dans l'eau. Les chlorohydroquinones oxydées par l'acide nitrique fournissent les chloroquinones (A. 146, 9; 210, 145; 234, 14):

| | |
|--|--|
| Monochloroquinone. F. 57°; | Monobromoquinone. F. 55°. |
| [2,5]- Dichloroquinone . . . » 159°; | [2,5]- Dibromoquinone . . . » 188°. |
| [2,6]- Dichloroquinone . . . » 120°; | [2,6]- Dibromoquinone . . . » 122°. |
| Trichloroquinone. . . » 160°; | Tribromoquinone. . . » 147°. |
| Tétrachloroquinone subl. | Tétrabromoquinone subl. |
| Dibromodiiodoquinone. F. 225° (B. 38, 355). | |

La tétrachloroquinone, traitée par PCl_5 , donne d'abord naissance à des produits phosphorés $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{OPOCl}_2$ (?) qui se transforment ensuite en hexachlorobenzène (p. 70) (B. 24, 927). Elle fixe deux atomes de chlore en fournissant l'*hexachlorocyclohexène-1,4-dione* (p. 53) qui, par action de la soude caustique, se dédouble en acide dichloromaléique et trichloroéthylène. La trichloroquinone et la tétrachloroquinone, traitées par la potasse caustique, donnent naissance au chloranilate de potassium (p. 257); les tribromo- et tétrabromoquinones conduisent dans les mêmes conditions au bromanilate de potassium.

Nitroquinones. comp. B. 32, 1005.

Aminoquinones. — **Aminoquinone**: on l'obtient sous forme de son dérivé acétylé $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2(\text{NHCOCH}_3)$, F. 142°, par oxydation du (1,3,4)-diacétaminophénol, tandis que le (1,4,5)-diacétaminophénol conduit à la [2,5]-**diaminoquinone** $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2[2,5](\text{NH}_2)_2$ (B. 30, 2096; 31, 2399). L'acide chloranilique (v. ce nom) donne naissance à la **chloranilamide**, *dichlorodiaminoquinone* $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{NH}_2)_2\text{O}_2$. L'aniline réagit sur une solution alcoolique chaude de quinone en fournissant, à côté d'hydroquinone, la **dianilinoquinone**, les *dianilinoquinone-anile* et *dianile* (p. 265) ainsi que la *2,5-dioxy-1,4-quinone* (v. plus loin).

Acide quinonemonosulfonique $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{SO}_3\text{H})$, prismes jaunâtres; on l'obtient par oxydation de l'acide hydroquinonesulfonique, ainsi que des deux acides p-aminophénolsulfoniques à l'aide de PbO_2 en solution sulfurique. Le **sel d'ammonium**, tables à reflets dorés, se décompose à 190-195° (J. pr. Ch. [2] 69, 334).

Oxyquinones et polyquinoyles.

Oxyquinones benzéniques. — **Méthoxyquinone** $\text{CH}_3\text{O}[2]\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2$, F. 140°; elle se forme par oxydation chromique de l'o-amino-anisol. **Acide chloranilamique**, *dichloroamino-oxyquinone* $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{NH}_2)(\text{OH})\text{O}_2$, à partir du chloranile. **2,6-Diméthoxyquinone** $(\text{CH}_3\text{O})_2[2,6]\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2$, F. 249°, oxydation des éthers oxydes triméthylliques du pyrogallol et de la phloroglucine (p. 248) (B. 26, 784). **2,5-Dioxyquinone** $(\text{HO})_2[2,5]\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2$, aiguilles jaunes qui se subliment en se décomposant partiellement à 210-215°; elle se comporte comme un acide dibasique et s'obtient en chauffant avec l'acide chlorhydrique l'acide dioxyquinone-carbonique (v. ce nom), par oxydation de la diamino-résorcine (B. 21, 2374; 22, 1285), par action de l'acide sulfurique étendu sur la dianilinoquinone (B. 23, 904; 31, 2402), ou par saponification de ses éthers oxydes. **2,5-Diméthoxy-, diéthoxy-, dipropoxyquinone**, F. 166°, 183°, 187°; on les obtient, à côté d'hydroquinone, par action des alcools à l'ébullition sur la quinone en présence de chlorure de zinc (B. 34, 3993). Le chlorure stanneux réduit la 2,5-dioxyquinone en tétraoxybenzène sym. (p. 249), l'aniline s'y combine en donnant naissance à la dianilinoquinone (v. plus haut).

Produits de substitution de la 2,5-dioxyquinone; on les prépare à partir des tétrachloro- et tétrabromoquinones dans lesquelles deux atomes d'halogène peuvent être substitués très facilement: **acide chloranilique** $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{O}_2$, houppes

rougeâtres et brillantes; on l'obtient par action des acides sur le chloranilate de potassium $C_6Cl_2(OH)_2O_2 + H_2O$, sel cristallisant en aiguilles rouge foncé, difficilement solubles dans l'eau. Le chloranilate de potassium prend lui-même naissance par action de la potasse caustique, aussi bien sur la tri- que sur la tétra-chloroquinone. L'acide hypochloreux et le chlore réagissent sur l'acide chloranilique en conduisant aux tri- ou tétrachloro-tétracétohexaméthylène qui se transforment facilement, avec production intermédiaire d'acides alcools instables, en trichloro- et tétrachlorotricétopentaméthylène (v. ce nom) (B. 25, 827, 842).

Acide bromanilique $C_6Br_2(OH)_2O_2$; il correspond à l'acide chloranilique et fournit, par action du brome, des produits de transformation analogues à ceux que l'acide chloranilique (v. plus haut) donne avec le chlore.

Acide nitranilique $C_6(NO_2)_2(OH)_2O_2$, aiguilles jaune d'or fondant dans leur eau de cristallisation qu'elles perdent à 100° ; anhydre, il détone sans fondre à 170° . On l'obtient par action de l'acide nitreux sur l'hydroquinone et la quinone; lorsqu'on dirige un courant d'acide nitreux gazeux dans une solution éthérée de quinone en refroidissant, on obtient l'acide quinone-nitranilique $C_6N_2O_8H_2 \cdot C_6H_4O_2$, dérivé analogue aux quinhydrone, que la potasse caustique étendue dédouble en quinone et acide nitranilique (B. 33, 3246). L'acide nitranilique prend également naissance par action du nitrite de sodium sur le chloranile ou de l'acide nitrique fumant sur l'acide téréphthalique et l'acide dioxyquinone-téréphthalique. L'acide nitranilique se réduit en diaminotétraoxybenzène (p. 250) et cette réaction réalise le passage du chloranile au triquinoyl (p. 258) et à l'hexaoxybenzène potassé (p. 258).

Acide aminoanilique, *diaminodioxiquinone* $C_6(NH_2)_2(OH)_2O_2$, aiguilles bleu rouge que l'on obtient par oxydation à l'air ou à l'aide d'acide nitreux du diamino-tétraoxybenzène (B. 24, 1850).

Euthiochronate de potassium $C_6(SO_3K)_2(OH)_2O_2$, à partir de l'acide dichloro-hydroquinone-disulfonique (p. 245).

Acide nitrodioxyquinone-sulfonique $C_6NO_2(OH)_2O_2(SO_3H)$; le sel tripotassique, aiguilles jaunes, s'obtient par action du nitrite de potassium sur le dichloro-hydroquinone-disulfonate de potassium (B. 38, 453).

Tétraoxyquinone, primitivement désignée sous le nom d'*acide dihydrocarboxylique* $C_6(OH)_4O_2$, aiguilles noires à reflet métallique vert; elle se forme par oxydation à l'air de l'hexaoxybenzène en solution aqueuse (B. 48, 507, 1837), par action de l'acide chlorhydrique à l'ébullition sur la diaminodioxiquinone (v. plus haut) ou, enfin, par action de l'acide nitrique concentré sur l'inosite (v. ce nom). C'est un acide bibasique.

Tétrathio-éthylquinone $C_6O_2(SC_2H_5)_4$, prismes incolores, F. 59° , action du mercaptan sodé sur le chloranile (C. 1905 II, 1427).

Oxyquinones homologues. — On les obtient par action des alcalis caustiques sur les quinones homologues halogénées et en chauffant les amino- ou anilino-quinones avec de l'acide chlorhydrique alcoolique ou de l'acide sulfurique. C'est ainsi que la dianilino-toluquinone, F. 232° , fournit l'anilino-oxytoluquinone (décomp. 250°) et la dioxytoluquinone $CH_3C_6H(OH)_2O_2$, F. 177° (B. 46, 1559). **Dioxy-m-xyloquinone** $C_6(CH_3)_2(OH)_2$, feuillets rouges, F. 167° , à partir de l' amino-diméthylphloroglucine (M. 24, 1).

Oxythymoquinone $(C_2H_7)(CH_3)C_6H(OH)O_2$, F. 166° , à partir de la bromo- ou méthylaminothymoquinone. **Dioxythymoquinone**, F. 213° (B. 14, 95).

p-Dialcoyldioxyquinones. — Ces composés, par exemple la p-diméthylidioxybenzoquinone $C_6(CH_3)_2[3,6](OH)_2[2,5]O_2[1,4]$, se forment comme produits acces-

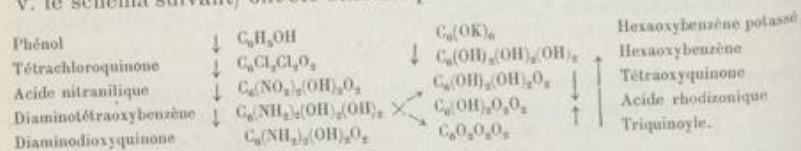
soires dans la préparation des éthers oxalacétiques homologues, par condensation de l'éther oxalique avec les éthers sels des acides monobasiques acycliques en présence de sodium en milieu étheré. Ce sont des produits dont la couleur varie du jaune rouge au rouge et qui fournissent des solutions alcalines violettes. Les p-dialcoyldioxyquinones se transforment par réduction en tétraoxybenzènes homologues. Sous l'influence d'un excès de soude caustique à l'ébullition, leur chaîne s'ouvre et il se forme des acides succiniques homologues. p₂-Diméthyl-, diéthyl- et diisopropyldioxybenzoquinone, F. 245°, 248° et 154° (A. 361, 363).

Aux oxyquinones homologues à un seul noyau se rattache aussi vraisemblablement l'acide contenu dans la racine de *Trixis pipitzahuac*, l'acide pipitzahoïque C₁₇H₁₉(OH)O₂ F. 103°, qui jouit de propriétés analogues à celles de l'oxythymoquinone. Acide oxypipitzahoïque C₉H₁₅:C₆(OH)₂O₂(?), F. 138° (A. 237, 90).

Polyquinoyles. — Ce nom de quinoyle avait été, comme on l'a vu, donné à l'origine à la benzoquinone (p. 252), par Woskresensky. Cette dénomination fut reprise avec un sens légèrement différent par Nietzki et Benckiser qui l'appliquèrent en particulier au groupement quinonique O₂ lorsqu'ils découvrirent dans les *dioxydiquinoylbenzène* et *triquinoylbenzène* des composés renfermant plus d'un groupement quinonique O₂. Par abréviation, ils désignèrent ces composés sous les noms de *dioxydiquinoyle* et *triquinoyle*.

Dioxydiquinoyle, acide rhodizonique C₆(OH)₂O₂O₂; on l'obtient par réduction à l'aide d'acide sulfureux dissous du triquinoyle (B. 18, 513), sous forme de feuillets incolores très solubles dans l'eau et instables. Le sel de potassium C₆(OK)₂O₂O₂ se forme par action de la potasse sur l'acide ou par lavage à l'alcool du potassium-carbonyle (p. 250). Aiguilles bleu foncé, solubles dans l'eau avec une coloration jaune (B. 18, 1838). Constitution de l'acide rhodizonique v. B. 23, 3140.

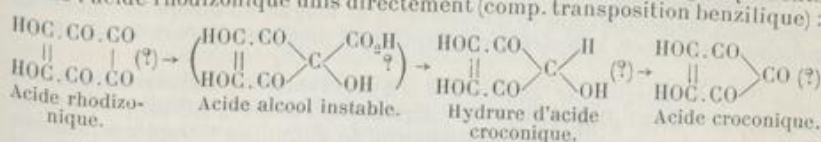
Triquinoyle, perquinone C₆O₆+8H₂O, probablement identique à l'*hexacétohexaméthylène* (B. 20, 322). Il se forme par oxydation nitrique du dioxydiquinoyle et du diaminotétraoxybenzène (p. 250); poudre blanche formée de cristaux microscopiques (B. 18, 504; A. 350, 330). Il fond vers 95° avec production d'eau et de CO₂; il se décompose également lorsqu'on le chauffe avec l'eau à 90°. Réduit par le protochlorure d'étain, il donne naissance à l'hexaoxybenzène (p. 250), qui en solution alcaline s'oxyde en tétraoxyquinone C₆(O₂)(OH)₂ (p. 257). Les relations génétiques qui unissent l'hexaoxybenzène potassé au phénol v. le schéma suivant) ont été établies par Nietzki et Benckiser en 1885 :



Appendice. — Le triquinoyle et le dioxydiquinoyle, ainsi qu'un certain nombre de dérivés hexasubstitués du benzène à partir desquels ces dérivés polyquinoyles se forment facilement, par exemple l'hexaoxybenzène, le diaminotétraoxybenzène, etc., donnent aisément naissance à des dérivés pentacarbo-cycliques (p. 15 et suivantes) qui doivent être par suite étudiés comme complément après les polyquinoyles.

Hydrure d'acide croconique C₅H₄O₅; on l'obtient en traitant l'acide rhodizonique par un excès d'alcali caustique ou l'acide croconique par l'acide iodhy-

drique. On le caractérise par son sel de baryum $C_6H_2BaO_6 + 2H_2O$. Sa formation doit être considérée comme résultant du dédoublement d'un acide alcool instable qui se forme par action d'alcali caustique sur les deux groupements CO de l'acide rhodizonique unis directement (comp. transposition benzilique):



Acide croconique $C_6O_5(OH)_2 + 3H_2O$, feuillets jaune soufre, perdant leur eau de cristallisation à 100° et très solubles dans l'eau et dans l'alcool. On l'obtient par oxydation alcaline de l'hexaoxybenzène, du dioxydiquinoyle, du diamino-tétraoxybenzène, etc.; il se forme comme produit intermédiaire dans cette réaction de l'hydrure d'acide croconique qui se transforme facilement lui-même en acide croconique. Le triquinoyle se décompose, sous l'influence de l'eau à l'ébullition, en CO_2 et acide croconique: $C_6O_6 + H_2O = C_6H_2O_5 + CO_2$.
Sel de potassium $C_6O_5K_2 + 3H_2O$, aiguilles jaune orangé, d'où leur nom de *κρόκκος*, safran (Gmelin 1825, Pogg. A. 4, 37).

Acide leuconique, cyclopentane-pentone $C_5O_4 + 4H_2O$, petites aiguilles incolores. Il est très soluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool et l'éther. L'acide leuconique s'obtient par oxydation d'acide croconique à l'aide d'acide nitrique ou de chlore; l'acide sulfureux le réduit inversement en acide croconique. Il possède avec l'acide croconique les mêmes relations que l'acide rhodizonique avec le triquinoyle. Pentoxime $C_5(:NOH)_5$, isomère de l'acide fulminique, de l'acide cyanique, de l'acide cyanurique; elle se décompose à 172° et se transforme par réduction en pentaminopentol ou pentamino-cyclopentadiène, $C_5H(NH_2)_5$ (comp. p. 174) (B. 22, 916).

Dérivés azotés des quinones.

Les atomes d'oxygène des quinones peuvent être substitués par les groupements N(OH), NCl, NH, NC_6H_5 et autres groupements analogues.

Quinonedioximes. — Nous avons déjà indiqué, à propos des nitrosophénols (p. 223) et à propos de la discussion de la formule de Fittig pour la p-quinone que de nombreux auteurs considèrent les nitrosophénols, obtenus aussi par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur les quinones, comme des monoximes de p-quinones. Les p-nitrosophénols se transforment, en effet, en p-quinone-dioximes par action du chlorhydrate d'hydroxylamine. On peut naturellement envisager d'autre part ces deux classes de composés comme répondant à la formule peroxyde (p. 251) des p-quinones. Les o-quinone-dioximes prennent naissance par réduction des o-dinitrosobenzènes (p. 88); elles se transforment facilement par élimination d'eau en anhydrides correspondants, dérivés du *farazane* (v. ce nom) (A. 307, 28).

L'anhydride acétique réagit sur les p-quinonedioximes en fournissant des dérivés diacétylés. Par oxydation à l'air en solution alcaline, les p-quinonedioximes se transforment en p-dinitrosobenzènes (p. 88), par oxydation nitrique, on obtient des p-dinitrosobenzènes (p. 80) (B. 21, 428).

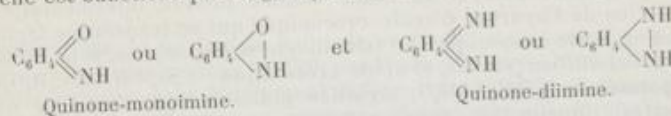
p-Quinone-dioxime $C_6H_4[1,4](N.OH)_2$, aiguilles incolores ou jaunes, se décomposant vers 240°; mono- et dibenzoylquinone-dioxime, v. C. 1903 I, 1409. Tolu-

quinone-dioxime, détone à 220° (B. 21, 679); p-xyloquinone-dioxime, F. vers 272° (B. 20, 978).

o-Quinone-dioxime $C_6H_4(1,2)(NOH)_2$, petites aiguilles jaunes solubles en rouge sang dans les alcalis; elle se transforme à la longue ou lorsqu'on chauffe sa solution alcaline en anhydride correspondant incolore $C_6H_4N_2O$, F. 55° (B. 40, 4344).

La dinitrorésorcine se combine à l'hydroxylamine en fournissant une diquinoyltrioxime $C_6H_2O(NO_2)(NOH)_3$ et une diquinoyltétroxime $C_6H_2(NO_2)_2(NOH)_4$; ce dernier dérivé s'oxyde par action de l'hypochlorite de sodium en tétranitrosobenzène (p. 88) (B. 30, 181; 32, 505).

Quinone imines, iminoquinones. Les quinone-imines peuvent être considérées soit comme des dicétones, soit comme des peroxydes dans lesquels l'oxygène est substitué par le groupement imine (:NH) ou alcoylimine (:NR) :



On les obtient par oxydation ménagée, à l'aide d'oxyde d'argent ou de peroxyde de plomb, du p-aminophénol (p. 226) ou de la p-phénylènediamine (p. 130) en milieu étheré. Au contraire des quinones, ce sont des dérivés incolores et extraordinairement instables. Elles jouissent de propriétés oxydantes énergiques, possèdent une odeur quinonique et sont volatiles. Par action des acides minéraux à chaud, elles se dédoublent en ammoniacque et quinone. L'acide sulfureux ou le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique les réduisent inversement en p-aminophénol et p-phénylènediamine. Par suite de l'instabilité des o-quinones, on n'est pas parvenu jusqu'à présent à isoler les o-quinone-imines certainement moins stables encore. L'o-quinone-diimine qui se forme par oxydation de l'o-phénylènediamine se polymérise immédiatement en o-azoaniline (p. 464) : $2C_6H_4 \begin{array}{l} \text{[1]:NH} \\ \text{[2]:NH} \end{array} \rightarrow C_6H_4 \begin{array}{l} \text{[1]N=N[1]} \\ \text{[2]NH}_2\text{N[2]} \end{array} C_6H_4$ (B. 38, 2348).

Quinone-monoimine $O[1]C_6H_4[4]NH$, cristaux prismatiques incolores qui, en solution, se colorent rapidement en brun et se décomposent très rapidement à l'état sec (B. 37, 4607).

Quinone-monométhylimine $O[1]C_6H_4[4]NCH_3$; on l'obtient par oxydation à l'aide de Ag_2O ou PbO_2 du p-méthylaminophénol $OHC_6H_4NHCH_3$. Elle est encore moins stable que l'imine non méthylée et détone dès qu'on l'a isolée (B. 38, 2251).

Quinone-diimine $NH[1]C_6H_4[4]NH$, F. vers 124°; on l'obtient également par une réduction de la p-dichlorimino-quinone (p. 261) à l'aide d'acide chlorhydrique en milieu étheré, sous forme de prismes monocliniques incolores qui brunissent rapidement à l'air (B. 37, 4606). Elle se combine au bisulfite en fournissant un mélange d'acide p-aminophénolsulfonique et d'acide p-phénylènediaminesulfonique.

Quinone-monométhyl-diimine $NH[1]C_6H_4[4]NCH_3$, F. 64-67° et quinone-diméthyl-diimine $CH_3N[1]C_6H_4[4]NCH_3$, F. 93°; elles se forment, d'une manière analogue aux quinonediiimines simples, par oxydation de la monométhyl- ou de la sym-diméthyl-p-phénylènediamine. On les obtient sous forme de cristaux presque incolores donnant des solutions jaune clair. Elles jouissent d'une instabilité comparable à celle de la quinonediiimine non méthylée (B. 38, 2249; 40, 2672).

Nitrate d'as-quinonediméthyl-diimmonium $\text{NH}:[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]:\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{NO}_3$, HNO_3 ; on l'obtient sous forme de prismes jaune clair très instables par oxydation de l'as-diméthyl-p-phénylènediamine à l'aide des vapeurs nitreuses. Il se décompose rapidement et détone sous l'influence de la chaleur. Il se combine à une molécule de son dérivé hydrogéné, l'as-diméthyl-p-phénylènediamine en donnant naissance à un composé fortement coloré de structure analogue à celle de la quinhydrone $[\text{NO}_2\text{NH}_2:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2 + \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$, cristaux verts, solubles dans l'eau avec une coloration rouge fuchsine. Ce mélange, désigné sous le nom de rouge de Würster, s'obtient par oxydation partielle des sels de l'as-diméthyl-p-phénylènediamine (B. 12, 1803, 2071). On prépare le bromhydrate correspondant, F. 147° (décomp.) cristaux verts, par action d'un atome de brome sur l'as-diméthyl-p-phénylènediamine en solution acétique. Les agents de réduction et d'oxydation décolorent la solution rouge foncé en donnant respectivement naissance à la phénylènediamine et à la combinaison quinonique (B. 41, 1438).

On obtient, en appliquant ce procédé à la tétraméthyl-p-phénylènediamine, des combinaisons bleues analogues (bleu de Würster, B. 12, 1807; 41, 1473).

La p-phénylènediamine et la dibromo-p-phénylènediamine donnent également naissance à des produits d'oxydation instables, fortement colorés en vert et bleu (C. 1904 I, 1073; B. 38, 3354).

Aminoquinone-imine $\text{NH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{O}[4]\text{NH}$ et ses homologues se forment par oxydation à l'aide de FeCl_3 des 2,4-diaminophénols. Le bichromate de potassium fournit des grains brillants, vert noir qui se dissolvent dans l'eau avec une coloration rouge (B. 39, 3437). **Diaminoquinone-imine** $(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})(\text{NH})$ (?), à partir du triaminophénol (p. 227) (A. 215, 351).

Chloriminoquinones, quinone-chlorimines. — Elles prennent naissance par oxydation des chlorhydrates de p-aminophénol ou de p-phénylènediamine à l'aide d'une solution aqueuse de chlorure de chaux et régénèrent inversement, par réduction les composés primitifs. Les monochlorimines se combinent aux phénols et aux anilines tertiaires en donnant des matières colorantes dérivées des indophénols (p. 263). Elles se combinent à 1 molécule d'hydroquinone en fournissant des composés vert foncé analogues aux quinhydrones (B. 43, 798).

Monochloriminoquinone $\text{O}[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{NCl}$, F. 85°; on l'obtient par oxydation de l'aniline à l'aide d'acide hypochloreux (A. 311, 78), sous forme de cristaux jaune d'or à odeur quinonique, très solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau chaude, entraînés par la vapeur d'eau. L'eau à l'ébullition la dédouble en quinone et chlorhydrate d'ammoniaque (J. pr. Ch. [2] 23, 435).

Dichloriminoquinone $\text{C}_6\text{H}_3[1,4](\text{NCl})_2$, aiguilles qui détonent à 124° (B. 12, 47).

Chlorimino-trichloroquinone, F. 118° (J. pr. Ch. [2] 24, 429).

Chlorimino-dibromoquinone, F. 80° (B. 16, 2845).

Quinone-phénylhydrazones. — Tandis que la phénylhydrazine et les alcoylphénylhydrazines s'oxydent au contact de la quinone, l'o-nitro- et l'o,p-dinitrophénylhydrazine, au contraire, fournissent des produits de condensation que l'on peut envisager comme des dérivés p-oxyazoïques parce qu'ils sont identiques aux produits de copulation des o-nitro- et o,p-dinitroanilines diazotées avec le phénol (A. 357, 171). Par contre, l'α-acétyl- et la benzoylphénylhydrazine conduisent à des quinone-phénylhydrazones vraies: **quinone-acétyl- et -benzoylphénylhydrazone** $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{NN}(\text{Ac})\text{C}_6\text{H}_5$, F. 118° et 171°, qui se transforment toutefois facilement en dérivés p-oxyazoïques acidulés $\text{AcOC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (B. 40, 1432); cette réaction possède un intérêt particulier du fait

qu'elle fixe la constitution des dérivés oxyazoïques (p. 230). L'*o*-quinone-benzoylphénylhydrazine (?) que l'on obtient par action de la benzoylphénylhydrazine sur l'*o*-benzoquinone donne naissance, par dédoublement hydrolytique, à l'*o*-oxyazobenzène (C. 4909 I, 4093).

Quinoneoxime-hydrazones. — On les obtient par action de la benzoylhydrazine et de la benzoylphénylhydrazine sur les nitrosophénols (p. 223). **Quinoneoxime-benzoylhydrazone** (HON):C₆H₅:NNH.COC₆H₅, F. 210° (décomp.). **Quinoneoxime-benzoylphénylhydrazone** (HON):C₆H₅:NN(COC₆H₅)C₆H₅, F. 177°; elle fournit par action de NO₂H à l'ébullition le *p*-nitroazobenzène (A. 343, 476).

Quinone-semicarbazones et -aminoguanidones. — La semicarbazide et l'aminoguanidine se combinent aux quinones plus facilement que les phénylhydrazines. **Quinonemono- et bis-semicarbazone** C₆H₄O(NNHCONH₂) et C₆H₄(NNHCONH₂)₂, F. 174° et 243°, action du chlorhydrate de semicarbazide sur la quinone. **Quinonemono- et bisaminoguanidone** C₆H₄O[NNHC(NH)NH₂] et C₆H₄[NNHC(NH)NH₂]₂; elles se forment par action du nitrate d'aminoguanidine sur la quinone en présence d'acide nitrique (A. 302, 314). Les quinone-monosemicarbazone et -monoaminoguanidone doivent être vraisemblablement envisagées comme des dérivés oxyazoïques (A. 334, 443).

Quinone-azines. — *p*-Quinone-azine O[4]C₆H₄[4]N.N[1]C₆H₄[4]O, détone à 158°. On l'obtient par oxydation du *p*-azophénol (p. 230) à l'aide de Ag₂O et de PbO₂ en milieu étheré, sous forme de prismes rouge orange foncé ou de feuillets rhomboédriques jaune foncé stables à l'air, dénués d'odeur et non volatils. L'acide sulfureux ou la phénylhydrazine la réduisent en *p*-azophénol, le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique la dédoublent en *p*-aminophénol. Elle se combine à 4 molécule de *p*-azophénol en donnant naissance à un dérivé analogue aux quinhydrone, aiguilles bleu noir, F. 182°, que l'on peut obtenir par oxydation directe du *p*-azophénol. L'*o*- et le *m*-azophénol ne donnent pas de quinone-azines (B. 39, 3482).

Quinone-diazides. — On a vu à propos des sels de diazonium des *o*- et *p*-aminophénols (p. 224, 226) que les diazohydrates correspondants se transforment facilement en anhydrides colorés en jaune qui se rapprochent des quinones et doivent être envisagés comme des *o*- et *p*-quinonediazides $\begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4:\text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix}$; il en est de même des sels de diazonium de la *p*-aminodiphénylamine NH₂C₆H₄NH₂ qui conduisent, par action de l'ammoniaque, au *p*-quinonediazide-anile $\begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4:\text{NC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix}$ (B. 35, 888).

Quinonephénylmonoimine, quinone-monoanile C₆H₄O(NC₆H₅), F. 97°, cristaux rouge feu; on l'obtient par oxydation à l'aide d'HgO en milieu benzénique de la *p*-oxydiphénylamine qu'elle régénère inversement par réduction (B. 21, R. 434).

Indophénols et indoanilines. — Le quinone-monoanile ou quinone-mono-phénylmine conduit, par substitution de l'atome d'H para du groupement anile par un groupement OH ou un groupement NH₂, aux indophénols et aux indoanilines. Ces composés sont des matières colorantes qui, comme beaucoup d'autres, se décolorent par fixation d'hydrogène, en donnant naissance à des leucodérivés: diphénylamines *p*-disubstituées. Nomenclature, v. B. 29, R. 24.

Indophénols. — Les indophénols prennent naissance : 1. par condensation des phénols avec le p-nitrosophénol ou la chloriminoquinone à l'aide de SO_3H_2 (B. 18, 2916) ; 2. par oxydation d'un mélange d'un p-aminophénol et d'un phénol. Ils se dissolvent dans l'alcool en donnant une solution rouge tandis que leurs sels alcalins et ammoniacaux se dissolvent dans l'eau avec coloration bleue. Les indophénols jouissent de propriétés analogues à celles des phénols.

Oxyphényliminoquinone, quinone-phénolimine $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NC}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$; on l'obtient encore en chauffant le *bleu de phénol* (v. plus loin) avec la soude caustique (B. 18, 2916) ; par suite de son instabilité, on n'a pu, d'ailleurs, jusqu'à présent l'isoler à l'état libre. Elle se réduit en p-dioxydiphénylamine incolore (p. 227) à partir de laquelle on peut la régénérer par oxydation à l'aide d' HgO (B. 32, 689).

Oxyphénylimino-dibromoquinone $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{NC}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$, à partir de la chlorimino-dibromoquinone, plus stable que l'oxyphényliminoquinone. Prismes rouge foncé à éclat métallique, solubles dans l'alcool et l'éther en rouge fuchsine. Les acides minéraux la dédoublent en dibromo-aminophénol et quinone.

Indoanilines. — Elles se forment : 1. par condensation du p-nitrosophénol ou de la chloriminoquinone avec la diméthylaniline ; 2. par action de la nitroso- et de la nitro-diméthylaniline sur le phénol en solution alcaline, en particulier en présence de réducteurs (Witt 1879) ; 3. par oxydation d'un mélange d'une p-phénylènediamine ou de ses dérivés avec un phénol, ou d'un p-aminophénol et d'une monoamine primaire en solution alcaline sous l'influence d'hypochlorite de soude ou de peroxyde de plomb ou encore de bioxyde de manganèse en présence de phosphate disodique (Nietzki 1877) (B. 28, R. 470 ; C. 1907 I, 437 ; 1906 II, 477).

Les indoanilines sont des bases faibles. Elles sont relativement stables vis-à-vis des alcalis ; les acides, avec lesquels elles fournissent d'abord des sels incolores, les dédoublent facilement en quinones et p-phénylènediamines. Sous l'influence des réducteurs, elles fixent 2 atomes d'H en se transformant en leucodérivés correspondants : les amino-oxydiphénylamine (v. plus haut) ; ceux-ci, inversement, peuvent s'oxyder facilement en indoanilines, par exemple en solution alcaline, sous la seule influence de l'oxygène atmosphérique. Les indoanilines libres possèdent une couleur bleu foncé et peuvent être utilisées comme matières colorantes. Industriellement, on imprègne ou l'on imprime la fibre avec les solutions alcalines de leurs leucodérivés ; on développe ensuite la matière colorante par oxydation à l'air ou sous l'influence du bichromate de potassium.

Aminophényliminoquinone, quinone-aniline-imine $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{N.C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \\ \diagdown \text{O} \end{array}$, matière colorante violette que l'on obtient par oxydation d'un mélange de p-phénylène diamine et de phénol.

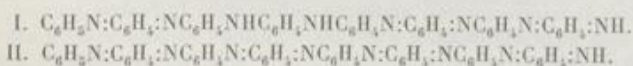
Diméthylaminophényliminoquinone, bleu de phénol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{N.C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{O} \end{array}$; on l'obtient à partir de l'as-diméthyl-p-phénylènediamine et du phénol sous forme d'un produit bleu vert, soluble en bleu dans les acides. Sous l'influence de la soude caustique à l'ébullition, ce composé perd de la diméthylamine en se transformant en oxyphényliminoquinone. L'acide sulfurique le dédouble en quinone et diméthyl-p-phénylènediamine ; cette réaction est générale et peut être utilisée à la préparation des quinones (B. 28, R. 471 ; 29, R. 24).

Phényldiiminoquinones. — **Monophényldiiminoquinone** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{NH}$, pris-

mes jaune clair, F. 89°; elle se forme par oxydation à l'aide d'oxyde d'argent ou de bioxyde de plomb en milieu étheré de la p-aminodiphénylamine (p. 131). Elle prend en outre naissance, à côté de quinone-monoanile (p. 262) par oxydation ménagée de l'aniline en solution aqueuse alcaline. L'eau la dédouble déjà à froid en ammoniac et quinone-monoanile. L'acide sulfurique étendu, à chaud, la transforme en quinone. Sous l'influence des acides minéraux, elle se polymérise avec la plus grande facilité en donnant naissance à une matière colorante verte, l'**éméraldine**. Ce dernier composé prend également naissance par oxydation de la p-aminodiphénylamine en solution acide à l'aide de perchlorure de fer ou d'eau oxygénée et se forme, en outre, par réduction du nitrobenzène en solution dans l'acide fluosilicique; il se forme intermédiairement dans cette réduction de la p-aminodiphénylamine. La base libre séparée de l'éméraldine, ou **azurine**, F. 163°, forme des prismes bleu foncé et répond vraisemblablement à la constitution suivante: $C_6H_5NH.C_6H_4NH.C_6H_3N:C_6H_4:NH$. Par oxydation à l'aide de PbO_2 en milieu benzénique, cette azurine semiquinonique ou l'éméraldine elle-même se transforment en une imine rouge deux fois quinonique $C_6H_5N:C_6H_4N:C_6H_4N:C_6H_4:NH$, qui se polymérise de la même manière que la monophényldiiminoquinone, et dans diverses conditions, en une matière colorante noire, le noir d'aniline (B. 40, 2665; 42, 4123).

Le noir d'aniline¹ est une des matières colorantes les plus anciennement connues: il se distingue par l'extrême solidité de ses teintures. On l'obtient par oxydation des sels d'aniline (comp p. 97 et 252) à l'aide de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, de persulfate d'ammonium ou de chlorate de potassium en présence de supports d'oxygène tels que le sulfate de cuivre, le ferrocyanure de potassium, le vanadate d'ammonium, etc. Industriellement, on teint la laine en noir d'aniline en préparant le colorant directement sur la fibre: on imprègne ou on imprime le tissu avec un mélange de sel d'aniline et d'un des oxydants précédents et on développe ensuite la couleur à la vapeur, en se maintenant à température aussi basse que possible.

Le noir d'aniline possède avec le produit rouge d'oxydation de l'éméraldine cité plus haut, les mêmes relations que l'éméraldine elle-même avec la monophényldiiminoquinone. On ne peut l'envisager comme une combinaison définie. Il est probablement formé d'un mélange, variable avec le degré d'oxydation, de combinaisons trois et quatre fois quinoniques répondant aux formules de constitution suivantes:



Par action de l'acide sulfurique étendu à chaud, $\frac{1}{8}$ de l'azote total est éliminé sous forme d'ammoniac, le groupement imine étant remplacé par l'oxygène. Cette réaction détermine le passage de la couleur à une teinte plus foncée. Les substances oxygénées que l'on obtient dans cette réaction renferment encore, suivant leur méthode de préparation, des quantités plus ou moins considérables de noir d'aniline. Par oxydation énergique, acide chromique ou bioxyde de plomb et acide sulfurique, le noir d'aniline se transforme presque quantitativement en quinone (Willstätter, B. 42, 2147, 4118).

Diphényldiiminoquinone, *diphényl-p-azophénylène*, *quinone-dianile* $C_{16}H_{11}(NC_6H_5)_2$

¹ E. Noeltling et A. Lehne. *Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck*, 2^e édition, Berlin, 1904 (J. Springer).

F. 176-180°; on l'obtient par oxydation de la diphenylamine (p. 105) et de la diphenyl-p-phénylènediamine (B. 21, R. 656). Par réduction, le quinone-dianile se transforme en diphenyl-p-phénylènediamine avec laquelle il possède les mêmes relations que la quinone avec l'hydroquinone.

On peut introduire dans le noyau benzénique du quinone-anile et du quinone-dianile deux restes phénylaminés tout aussi facilement que dans la quinone elle-même qui, comme on l'a vu précédemment, donne naissance par ébullition de sa solution alcoolique avec de l'aniline à la *dianilinoquinone* à côté d'hydroquinone. En présence d'acide acétique (B. 18, 787), on obtient dans cette même réaction le *dianilinoquinone-anile* $(C_6H_5NH)_2C_6H_2(O)(NC_6H_5)$, F. 202°, aiguilles brun rouge, qui se forme également soit lorsqu'on chauffe le quinone-monoanile avec l'aniline, à côté de p-oxydiphénylamine, (B. 21, R. 656), soit par oxydation de l'aniline à l'aide d' H_2O_2 en milieu faiblement acide (B. 15, 3574).

Dianilinoquinonedianile, *azophénine* $(C_6H_5NH)_2C_6H_2(NC_6H_5)_2$, F. 241°, feuillets rouge grenat; ce composé se forme : 1. lorsqu'on chauffe le quinone-dianile avec l'aniline, à côté de diphenyl-p-phénylènediamine (B. 21, R. 656); 2. par fusion d'un mélange de quinone, d'aniline et de chlorhydrate d'aniline (B. 21, 683); 3. par action d'aniline sur l'amino-azobenzène, le p-nitrosophénol, la p-nitrosodiphénylamine (B. 20, 2480). Par action de la chaleur, l'azophénine se transforme en *fluoriline* (v. ce nom) (B. 23, 2791; 31, 1789).

Les quinonedianiles constituent des produits intermédiaires importants de la préparation des colorants de l'*induline* (v. ce nom) (B. 25, 2731; A. 262, 247).

Indamines. — Les indamines possèdent avec les phényldiiminoquinones les mêmes relations que les indoanilines avec les quinones-monoaniles. Elles se rattachent étroitement à la p-diaminodiphénylamine qui se forme par réduction de l'indamine la plus simple et qui constitue le leucodérivé de cette indamine.

Les indamines prennent naissance : 1. par oxydation d'un mélange d'une p-phénylènediamine et d'une aniline en solution neutre et à froid (Niétzki); 2. par action de nitrosodiméthylaniline sur les anilines ou les m-diamines (Witt). Ce sont des bases faibles qui fournissent avec les acides des bases colorées en bleu ou vert, mais qu'un excès d'acide dédouble très facilement en quinone et diamine. Par suite de leur instabilité, elles ne peuvent trouver aucune utilisation industrielle et ne doivent leur importance qu'à leur formation, comme produits intermédiaires, dans la fabrication des colorants des groupes de la *thionine* et de la *safranine* auxquels elles donnent facilement naissance. Relations entre les indophénols, les indoanilines et les indamines, d'une part et, d'autre part, les colorants des groupes de l'*oxazine*, de la *thiazine* et de la *diazine*, par exemple résorufine, bleu de méthylène, indulines et safranines, v. ces derniers composés.

Bleu de phénylène $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NC_6H_4NH_2 \\ \diagdown NH \end{matrix}$; on l'obtient par oxydation d'un mélange de p-phénylènediamine et d'aniline. Ses sels sont colorés en bleu vert. Les réducteurs le transforment en diaminodiphénylamine. Le chlorhydrate de son dérivé tétraméthyle constitue le *vert de Bindschedler* :

Vert de diméthylphénylène, *vert de Bindschedler* $N \begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4=N(CH_3)_2Cl \end{matrix}$; on le prépare par oxydation d'un mélange de diméthyl-p-phénylènediamine et de diméthylaniline. Ses sels se dissolvent dans l'eau avec une coloration bleue. Les réducteurs le transforment en tétraméthyl-diamino-diphénylamine. Les

acides étendus à chaud le dédoublent en quinone et diméthylaniline (B. 16, 865; 17, 223). Par action prolongée de soude caustique, il perd de la diméthylamine en conduisant au bleu de phénol qui fournit ultérieurement lui-même une oxyphényliminoquinone (p. 263) (B. 18, 2915).

Bleu de toluylène $C_{15}H_{18}N_4 = N \begin{matrix} \diagup C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_7H_7.(NH_2):NH \end{matrix}$; il se forme à partir de la toluylènediamine ordinaire (p. 131) par oxydation de son mélange avec la diméthyl-p-phénylènediamine ou par action de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline. Les sels qu'il fournit avec 1 équivalent d'acides sont bleus; sous l'influence des acides minéraux en excès, il fournit au contraire des sels diacides incolores. Par action de l'eau à l'ébullition, le bleu de toluylène se transforme en *rouge de toluylène* (v. ce nom), matière colorante azinique.

Les relations génétiques qui unissent les indamines aux indoanilines et à l'indophénol sont mises en évidence par la possibilité de transformer l'indamine la plus simple en aminophényliminoquinone, puis en oxyphényliminoquinone (Möhlau, B. 16, 2843; 18, 2915).

Les indophénols, indoanilines et indamines qui renferment le reste naphthalène sont extrêmement nombreux et beaucoup d'entre eux, par exemple le *bleu de naphtol* (v. ce nom) ou « *indophénol* » sont utilisés industriellement (B. 18, 2916).

Dérivés sulfurés quinoniques, v. B. 40, 3039; 41, 902.

9. Alcools aromatiques et produits d'oxydation correspondants.

Nous avons étudié, dans les chapitres précédents consacrés aux carbures aromatiques à un seul noyau, les différentes classes de composés qui résultent de la substitution des atomes d'hydrogène du benzène ou du noyau benzénique des carbures homologues par les atomes ou groupements atomiques d'autres éléments: *dérivés halogénés* (p. 68-76), *dérivés azotés* des carbures benzéniques (p. 76-190), *dérivés organiques aromatiques du phosphore*, de l'*arsenic*, de l'*antimoine*, du *bismuth*, du *bore*, du *silicium* et de l'*étain* (p. 190-192), *dérivés organométalliques* phénylés (p. 193), *acides sulfoniques* et leurs dérivés (p. 194-205), *phénols* (p. 201-250), *quinones* (p. 250-266).

A ces différentes combinaisons se rattachent les classes de composés qui résultent de la substitution dans les carbures benzéniques homologues, des atomes d'hydrogène des chaînes latérales. Comme dans la série acyclique, les dérivés oxygénés sont considérés comme constituant les séries fondamentales. De chacune de ces séries dérivent, d'autre part, les différents groupes de dérivés halogénés, sulfurés et azotés dans lesquels un certain nombre ou la totalité des valences carbonées unies à l'oxygène dans la combinaison fondamentale s'échangent avec les divers éléments correspondants. Le premier groupe de ces composés comprend, comme dans la série acyclique, les dérivés dans lesquels un atome de carbone d'une chaîne latérale est uni à un atome d'oxygène:

1 a. *Alcools aromatiques à chaîne latérale saturée et produits d'oxydation correspondants : aldéhydes, cétones, acides.*

Ces différentes combinaisons jouissent naturellement, en ce qui concerne les restes acycliques actifs, de propriétés tout à fait analogues à celles des alcools acycliques et de leurs produits d'oxydation (v. t. I) ; on exprime cette analogie en leur donnant le nom de produits de substitution *phénylés* (p. 32) des composés acycliques.

Chacun de ces dérivés alcoylbenzéniques constitue lui-même le point de départ de toute une série de dérivés qui résultent de la substitution des atomes d'hydrogène du reste phénylique par des atomes ou groupements atomiques d'éléments divers. En général nous étudierons les produits de substitution du noyau benzénique des *combinaisons aromatiques à fonction acyclique*, tout au moins lorsqu'ils méritent d'être mentionnés, immédiatement après les combinaisons fondamentales correspondantes. Seuls, les dérivés des alcools aromatiques monovalents oxhydriylés dans le noyau benzénique et leurs produits d'oxydation qui possèdent les uns et les autres le caractère phénolique seront étudiés dans un chapitre spécial :

1 b. *Alcools phénols à chaîne latérale saturée et produits d'oxydation correspondants.*

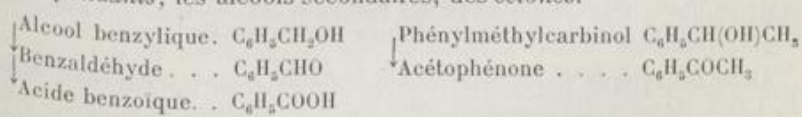
Ensuite : 2. *Polyalcools aromatiques dans lesquels chaque chaîne latérale ne renferme qu'un seul oxhydriyle et produits d'oxydation correspondants* et 3. *Polyalcools aromatiques qui renferment plus d'un oxhydriyle dans une chaîne latérale, et produits d'oxydation correspondants.*

Les chapitres suivants seront consacrés à l'étude des dérivés benzéniques à un seul noyau à chaînes latérales non saturées.

1 a. *Alcools aromatiques à chaîne latérale saturée (alcools phénylparaffiniques) et produits d'oxydation correspondants.*

1. *Alcools monovalents, monoalcools.*

L'introduction d'un groupement oxhydriyle dans la chaîne latérale acyclique d'un carbure benzénique homologue conduit aux *alcools vrais* de la série benzénique : *alcools primaires, secondaires et tertiaires*. Les alcools primaires fournissent, par oxydation, les *aldéhydes* et les *acides correspondants* ; les alcools secondaires, des *cétones*.



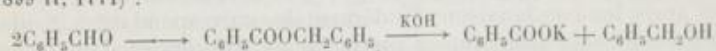
Modes de formation. — L'analogie qui existe entre l'alcool benzylique ou ses homologues et l'alcool éthylique se manifeste immédiatement dans les modes de formation de ces deux classes de composés. Les alcools benzyliques prennent, en effet, naissance : 1. par saponification des carbures benzéniques homologues halogénés dans une chaîne latérale, c'est-à-dire des éthers que les alcools benzyliques fournissent avec les hydracides, par exemple du chlorure

de benzyle, à l'aide soit d'eau seule (A. 196, 353), soit d'eau et d'oxyde de plomb (A. 143, 81), soit enfin de potasse caustique; on peut effectuer cette réaction en commençant par transformer les chlorures en acétates et en soumettant ces derniers composés à la saponification.

2. Action de l'acide nitreux sur les amines primaires, produits d'hydrogénation des nitriles aromatiques: par exemple, alcools cumo- et hémimellibenzyliques.

3. Réduction à l'aide d'hydrogène naissant des aldéhydes et cétones correspondantes.

4. Action de la potasse aqueuse ou alcoolique sur les aldéhydes aromatiques: cette réaction qui, à côté des alcools aromatiques, fournit les acides correspondants, n'est que très rarement employée dans le cas des aldéhydes acycliques (B. 14, 2394; C. 1902 I, 1212); on obtient, à partir de 2 molécules le benzaldéhyde, l'alcool benzylique et le benzoate de potassium, le benzoate de benzyle se formant vraisemblablement comme produit intermédiaire (C. 1899 II, 1111):



5a. Réduction électrolytique des acides monobasiques ou de leurs éthers en solution alcoolique sulfurique avec forte surtension cathodique. La réduction des éthers sels donne simultanément naissance aux éthers oxydés correspondants: par exemple, le benzoate de méthyle fournit un mélange d'alcool benzylique et d'éther oxyde méthylbenzylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_3$, le benzoate de phényle un mélange d'alcool benzylique et d'éther oxyde phénylbenzylique (B. 38, 1745; 39, 2933; C. 1908 II, 1863).

5b. Réduction des éthers des acides benzénecarboniques (à l'exception de l'acide benzoïque) à l'aide de sodium et d'alcool (Brev. allem. 164294).

5c. Réduction à l'aide d'amalgame de sodium en solution acide des amides aromatiques qui renferment un groupement carboxyle fixé sur le noyau benzénique (B. 24, 173).

6. Hydrogénation des alcools non saturés: l'alcool cinnamique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ conduit à l'alcool hydrocinnamique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$.

7. Action des dérivés organométalliques mixtes sur les aldéhydes, les cétones, les éthers sels ou chlorures d'acides et sur les halohydrines: a) le bromure de phénylmagnésium (p. 193) réagit sur l'acétone en fournissant le phényldiméthylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$; b) les dérivés organozinciques et surtout les dérivés organomagnésiens mixtes (l. I) réagissent sur les aldéhydes, les cétones, les éthers sels ou les chlorures d'acides aromatiques, en conduisant à des alcools phényles secondaires et tertiaires, ces derniers se transformant facilement, par élimination d'eau, en carbures benzéniques à chaîne latérale éthylénique (C. 1901 I, 1357; II, 623; B. 35, 2633); c) le bromure de phénylmagnésium réagit sur l'éthylène-chlorhydrine en conduisant à l'alcool phényléthylé $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (C. 1907 I, 1033).

Alcool benzylique, phénylcarbinol, [phénylméthylol] $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, F. 206°, D₄ 1,062, isomère des crésols (p. 210). On le rencontre sous forme de benzoate et de cinnamate de benzyle dans les *baumes de Pérou* et de *tolu* et dans le *styrax* (A. 169, 289); sous forme d'acétate et à l'état libre dans un certain nombre d'huiles essentielles, p. ex. dans l'essence de fleurs de jasmin (B. 32, 567). On l'obtient d'autre part, à l'aide des méthodes 1, 2, 3, 4, 5a et 5c à partir du chlorure de benzyle, de la benzaldéhyde, de l'acide benzoïque et de la benzamide; les méthodes 1 et 3 servent de méthodes

de préparation. L'alcool benzylique est un liquide incolore, à odeur faiblement aromatique, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il donne naissance, par oxydation, à la benzaldéhyde et à l'acide benzoïque. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique et de l'acide bromhydrique à chaud, le groupement OH est substitué par les atomes d'halogènes correspondants. Par distillation en présence de lessive concentrée de potasse caustique, il se transforme en acide benzoïque et toluène.

Historique. — Dès 1832, Liebig et Wöhler, au cours de leurs recherches célèbres sur le radical benzoyle, obtinrent l'alcool benzylique comme produit d'action de la potasse alcoolique sur le benzaldéhyde (A. 3, 254, 264). L'alcool benzylique fut identifié en 1853 seulement par Canizzaro qui avait repris l'étude de la réaction précédente.

Alcools aromatiques saturés homologues. — Les alcools primaires se préparent généralement par les méthodes 1, 2, 3, 4, 5a, 5b, 5c, et 7c. l'alcool hydrocinnamique par la méthode 6, les alcools secondaires par la méthode 1 ou par la méthode 3 (réduction des cétones), les alcools secondaires et tertiaires par la méthode 7.

Alcools benzyliques à noyaux homologues :

| | | F. | E. |
|--|--|------|----------------------|
| <i>o</i> -Tolylcarbinol, <i>alc. o-tolylique</i> . | $\text{CH}_3[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{OH}$ | 34° | 223° (B. 24, 174). |
| <i>m</i> -Tolylcarbinol | $\text{CH}_3[3]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{OH}$ | liq. | 217° (B. 18, R. 66). |
| <i>p</i> -Tolylcarbinol | $\text{CH}_3[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{OH}$ | 59° | 217° (A. 124, 255). |
| Alcool 2,4-diméthylbenzylique | $(\text{CH}_3)_2[2,4]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{OH}$ | 22° | 232° (B. 21, 3085). |
| — 3,5-mésitylique | $(\text{CH}_3)_2[3,5]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{OH}$ | liq. | 220° (B. 16, 1577). |
| — 2,4,5-cumobenzylrique | $(\text{CH}_3)_3[2,4,5]\text{C}_6\text{H}_2[1]\text{CH}_2\text{OH}$ | 168° | — (B. 24, 2411). |
| — 3,4,5-hémimellibenzylrique | $(\text{CH}_3)_3[3,4,5]\text{C}_6\text{H}_2[1]\text{CH}_2\text{OH}$ | 78° | — (B. 22, 1217). |
| — mellithylique | $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | 160° | — (B. 22, 1217). |
| — <i>p</i> -cuminique | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[4]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{OH}$ | — | 246° |

Alcools benzyliques à chaînes latérales homologues. — Alcools phényléthyl-iques : **Benzylcarbinol**, alcool β -phényléthylrique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, E. 219°; il forme un des principes constituants de l'huile essentielle de pétales de roses (B. 34, 2803). **Phénylméthylcarbinol** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, E. 203°, action de CH_3MgI sur la benzaldéhyde (C. 1901 II, 623). **Alcool o-, m-, et p-tolyléthylrique** $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, E. 243,5°, 243° et 245°, action des bromures de tolylmagnésium sur l'éthylènechlorhydrine (C. 1907 I, 1033) ou réduction électrolytique des trois acides tolylacétiques isomères (C. 1908 II, 1863).

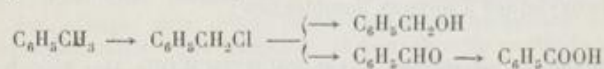
Alcools phénylpropyliques : **Alcool hydrocinnamique** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, E. 235°; son éther cinnamique se trouve contenu dans le styrax (A. 183, 202; C. 1901 I, 69). **Benzylméthylcarbinol** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, E. 215°. Le **phényléthylcarbinol** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$, E. 221°, se prépare comme les **phénylpropyl-, phénylisopropyl-, phénylisobutyl- et phénylisoamylcarbinol**, E. 114°, E. 113°, E. 122° et E. 132°, par action des iodures d'alcoylmagnésium sur la benzaldéhyde (C. 1901 II, 623). **Phényldiméthylcarbinol** $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, F. 23°, E. 104°; on l'obtient par action du bromure de phénylmagnésium sur l'acétone ou de l'iodure de méthylmagnésium sur l'acétophénone ou le benzoate de méthyle. **Benzylidiméthylcarbinol** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, F. 21°, E. 225°. Autres dialcoylbenzylcarbinols, v. C. 1904 I, 1496.

Dérivés des alcools aromatiques saturés. — Les éthers des hydracides,

chlorure et bromure de benzyle, se préparent par action de chlore et de brome (p. 75) sur le toluène à l'ébullition (Beilstein, *A.* 143, 369). La réaction s'effectue plus facilement à la lumière solaire (comp. *C.* 1898 I, 1019). Les chlorure, bromure et iodure de benzyle prennent également naissance par action des hydracides sur l'alcool benzylique : l'iodure de benzyle enfin s'obtient aussi par action de l'iodure de potassium sur le chlorure de benzyle (*A.* 224, 126).

| | | | |
|------------------------------|----------------|---------|---------|
| Chlorure de benzyle. | $C_6H_5CH_2Cl$ | liquide | E. 176° |
| Bromure de benzyle. | $C_6H_5CH_2Br$ | » | » 210° |
| Iodure de benzyle. | $C_6H_5CH_2I$ | F. 45° | décomp. |

Chlorure de benzyle, isomère des trois chlorotoluènes (p. 74), composé jouissant d'une importance considérable par suite de son emploi à la préparation d'un très grand nombre de dérivés de l'alcool benzylique : l'atome de chlore qu'il renferme se prête, en effet, très facilement aux doubles décompositions. Chauffé avec de l'eau, il se saponifie en alcool benzylique; chauffé avec de l'eau et du nitrate de plomb, il s'oxyde en benzaldéhyde et acide benzoïque.



Ethers oxydes de l'alcool benzylique. — Ils prennent naissance 1. par action des alcoolates de sodium sur le chlorure de benzyle, 2. par réduction électrolytique des éthers benzoïques (*B.* 38, 1752). **Ether oxyde benzylméthylique**, oxyde de benzyle et de méthyle, E. 168°; on l'obtient aussi par action du bromure de phénylmagnésium sur l'éther oxyde monochlorométhilylique (*C.* 1908 I, 716). **Ether benzyléthilylique**, E. 185°. **Ether benzylique** $(C_6H_5CH_2)_2O$, E. 296°, action de l'acide sulfurique ou de l'anhydride borique sur l'alcool benzylique (*A.* 241, 374; *B.* 41, 4421). **Ether méthylènedibenzilylique** $CH_2(OCH_2C_6H_5)_2$ (*A.* 240, 200). **Benzylarabinoside** $C_2H_5O_5CH_2C_6H_5$, F. 172° (*B.* 27, 2482). **Ether benzylphénylique**, F. 39°, E. 287°.

Dérivés chlorés homologues (chloro-alcoylbenzènes). **α -Chloréthylbenzène** $C_6H_5CHCl.CH_3$, E. 194°, comp. *B.* 39, 2209. **Chlorure d'o.-m.-p-méthylbenzyle chlorométhyltolnènes** $CH_2C_6H_4CH_2Cl$, E. 198°, 195°, 192°. **α -Chloropropylbenzène** $C_6H_5CHCl.CH_2.CH_3$ et **β -chloropropylbenzène** $C_6H_5CH_2CHCl.CH_3$; ils bouillent vers 203-207° en perdant de l'acide chlorhydrique et en se transformant en α -phénylpropylène $C_6H_5.CH:CH.CH_3$ et allylbenzène $C_6H_5CH_2CH=CH_2$. **ω -Bromopropylbenzène** $C_6H_5CH_2.CH_2.CH_2Br$, E. 111 409°, *B.* 43, 178.

Phosphates de benzyle : mono-, F. 78°; di- liquide; tri-, F. 64° (*A.* 262, 214). **Acide benzylsulfurique**, sulfate acide de benzyle $C_6H_5CH_2.OSO_3H$; il se forme à côté de formyl dibenzilylique $CH_2(OCH_2C_6H_5)_2$, par action de sulfate de méthylène $SO_2.CH_2$ sur l'alcool benzylique (*C.* 1900 I, 101, 249). **Nitrite de benzyle** $C_6H_5CH_2ONO$, E. 81°, action de l'acide nitreux en solution aqueuse sur l'alcool benzylique (*B.* 34, 755).

Ethers des acides organiques. **Acétate de benzyle** $C_6H_5CH_2O.CO.CH_3$, E. 216°. Le sodium réagit sur les éthers benzyliques des acides organiques d'une manière caractéristique; il se forme, dans cette réaction, les éthers benzyliques d'acides phénylparaffinecarboniques supérieurs (v. table); l'acétate de benzyle conduit au phénylpropionate de benzyle. **Oxalate neutre de benzyle** $(C_6H_5CH_2O.CO)_2$, F. 80°.

Dérivés sulfurés de l'alcool benzylique. — On les obtient par une méthode analogue à celle qui permet de préparer les dérivés sulfurés des alcools acycliques.

Sulfhydrate de benzyle, *benzylmercaptan* $C_6H_5CH_2SH$, E. 194°, D_{20} 1,058, liquide à odeur alliécée (A. 140, 86).

Disulfure de benzyle $(C_6H_5CH_2)_2S_2$, F. 74° (B. 20, 45). On l'obtient par oxydation à l'air du mercaptan benzylique (A. 136, 86) et, à partir du benzylhyposulfite de sodium par électrolyse (C. 1908 I, 1473) ou par action de l'iode (C. 1909 II, 1739). **Sulfure de benzyle** $(C_6H_5CH_2)_2S$, F. 49°. Par action de la chaleur, ces composés se dédoublent d'abord en stilbène $C_6H_5CH:CHC_6H_5$ et H_2S ou $S+H_2S$, puis les produits obtenus se recombinaient partiellement avec formation de toluène, de tétraphénylthiophène et tétraphénylbutane. Le dibenzylsulfoxyde et la dibenzylsulfone fournissent des produits de dédoublement analogues (B. 36, 534).

Iodure de benzyl-diméthyl-sulfonium ou -sulfine $C_6H_5CH_2S(CH_3)_2I$, rouge orangé (B. 7, 4274).

Chlorure de tribenzyl-sulfonium ou -sulfine $(C_6H_5CH_2)_3S.Cl$; on obtient le chloroferrate correspondant sous forme de feuillets vert clair, F. 98°, par action du chlorure ferrique sur une solution étherée de chlorure et de sulfure de benzyle. **Iodure de tribenzyl-sulfonium**, F. 75° (B. 40, 4932).

Dibenzylsulfone, sulfoxyde de benzyle $(C_6H_5CH_2)_2SO$, F. 133°, action d'acide nitrique ou d'eau oxygénée sur le sulfure de benzyle. **Benzylsulfone** $(C_6H_5CH_2)_2SO_2$, F. 150°, action de $KMnO_4$ en milieu acétique sur le sulfoxyde de benzyle (B. 13, 1284). **Benzyl-disulfone, disulfoxyde de benzyle** $C_6H_5CH_2SOSO_2CH_2C_6H_5$, F. 108°, action de H_2O_2 sur le disulfure de benzyle.

Méthyl- et éthyl-benzylsulfone, F. 127° et 84°, action de CH_3I ou C_2H_5I sur le benzylsulfinate de Na (B. 39, 3315).

Acide benzylsulfonique $C_6H_5CH_2SO_3H$; on l'obtient par réduction du sulfochlorure de benzyle. Il se décompose facilement en benzaldéhyde et acide sulfurique (B. 39, 3308).

Acide benzylsulfonique $C_6H_5CH_2SO_3H$, masse cristalline déliquescente, isomère des acides toluènesulfoniques. Son sel de potassium s'obtient par action du sulfite de potassium sur le chlorure de benzyle à l'ébullition. Chlorure, F. 92° (B. 13, 1287). Acides nitro- et aminobenzylsulfoniques, v. C. 1900 II, 960.

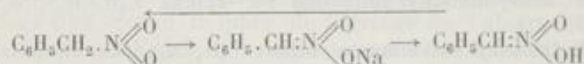
Acide benzylhyposulfureux $C_6H_5CH_2SSO_3H$, F. 74° (B. 23, R. 284).

Dérivés azotés des alcools aromatiques saturés.

Fonctions azotées des chaînes latérales.

Dérivés nitrés, phénylnitroparaffines. — Lorsque l'on chauffe les alcoylbenzènes avec de l'acide nitrique étendu en tube scellé, les groupements NO_2 se fixent dans les chaînes latérales avec formation de dérivés nitrés correspondants (Kononoff, B. 28, 1850, R. 235; 29, 2199; C. 1899 I, 1237). Le toluène donne, dans ces conditions, naissance au phénylnitrométhane $C_6H_5CH_2NO_2$, liquide huileux, E_{25} 142°, que l'on obtient également par action du nitrite d'argent sur la nitrobenzylidène-phtalide ou sur les dérivés halogénés benzyliques, en particulier sur l'iodure de benzyle (B. 29, 700). Le mode de formation le plus simple consiste à traiter le phénylnitroacétonitrile $C_6H_5CH(NO_2)CN$ (v. ce nom) par la soude caustique à l'ébullition ou le phénylacétate d'éthyle par le nitrate d'éthyle en présence d'éthylate de potassium; le groupe carboxéthyle de l'éther phénylnitroacétique $C_6H_5CH(NO_2)COOC_2H_5$ qui prend intermédiairement naissance s'élimine sous forme de carbonate d'éthyle (B. 42, 1930). Le

phénylnitrométhane, chauffé à 160° avec la soude caustique, se décompose en conduisant, par élimination d'azote, au stilbène (B. 36, 1124; 38, 502). Le phénylnitrométhane, comme les nitroparaffines (v. t. I), se dissout dans la soude caustique, en fournissant un sel de sodium qui, par action de CO₂ ou d'acide acétique, régénère le phénylnitrométhane huileux; en précipitant la solution du sel de Na par les acides minéraux, on obtient un produit cristallisé, F. 84°, isomère du phénylnitrométhane, mais qui s'en distingue par la coloration rouge qu'il fournit avec le perchlorure de fer ainsi que par sa conductibilité électrique. A l'état dissous comme à l'état libre, ce produit se retransforme très rapidement en isomère huileux. Il possède la même constitution que celle que l'on attribue aux sels de sodium des nitroparaffines (v. t. I), à partir desquels on n'est pas encore parvenu, dans la série acyclique, à isoler les acides libres correspondants (Hantzsch et O. W. Schultze, B. 29, 2251):



Les isomères labiles et stables des phénylnitroparaffines substituées et à noyaux homologues ont été également isolés (B. 29, 2193, 2253, R. 40).

Les chlorures d'acides réagissent sur les sels de sodium des phénylnitrométhanes en donnant naissance, par un phénomène d'oxydation intramoléculaire, aux dérivés acidylés de l'acide benzhydroxamique: le chlorure d'acétyle réagit sur le phénylnitrométhane sodé en fournissant l'acide acétylbenzhydroxamique C₆H₅C(OCOCH₃)NOH (C. 1900 I, 177). Sels d'ammonium des phénylnitrométhanes, v. C. 1900 I, 1092.

Tolylnitrométhanes, v. B. 38, 503; C. 1905 II, 817. **o-Nitrodurol** (CH₃)₂(2,4,5)C₆H₂(1)CH₂NO₂, F. 52°, (dérivé isonitrosé, F. 102-106°); on l'obtient facilement par nitration du durol à l'aide de nitrate de benzoyle (B. 42, 4154).

Phénylméthylnitrométhane C₆H₅CH(CH₃)NO₂, E.₄₁ 115°; il se forme par oxydation à l'aide d'acide oxysulfurique de l'acétophénone-monoxime (v. ce nom); l'acide nitronique correspondant, très instable, C₆H₅C(CH₃):NOOH fond vers 45° (B. 36, 706).

Dérivés aminés, benzylamines, phénylaminoparaffines. -1. Par action de l'ammoniaque alcoolique sur le chlorure de benzyle, on obtient les *mono-, di-, et tribenzylamine* (B. 23, 2971; C. 1901 II, 1155).

La plupart des autres modes de formation de la benzylamine sont des réactions qui ont déjà été étudiées à propos des amines acycliques primaires. La *benzylamine* se forme: 2. par réduction du phénylnitrométhane, de la benzaldoxime et de la benzylidène-phénylhydrazone (B. 19, 1928; 35, 1513; 42, 1559); 3. et 4. en chauffant la benzaldéhyde avec le formiate d'ammonium ou la formamide (B. 19, 2128; 20, 104; A. 343, 54), à côté de di- et de tribenzylamine; par réduction: 5. du benzonitrile (B. 42, 1534); 6. de la benzothiamide (B. 21, 51) et 7. de la benzamide (C. 1899 II, 623); par saponification: 8. de l'isocyanate de benzyle C₆H₅CH₂NCO (B. 5, 692) et 9. de la benzylacétamide C₆H₅CH₂NHCOCH₃ (B. 42, 1297); 10. par distillation de l'acide phénylaminoacétique C₆H₅CH(NH₂)CO₂H (B. 44, 1969) et 11. par action du brome et des alcalis caustiques sur la phénylacétamide.

Benzylamine C₆H₅CH₂NH₂, E. 487°, liquide très soluble dans l'eau; elle

fixe CO_2 de l'air et jouit de propriétés basiques beaucoup plus énergiques que les toluidines isomères.

L'acide oxysulfurique oxyde la benzylamine en benzaldoxime, phénylnitrométhane, acide benzhydroxamique, et d'autre part, benzaldéhyde et acide benzoïque (*B.* 34, 2262).

Dibenzylamine $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}$, F. 300°; on l'obtient par réduction de la benzylidène-azine $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{CHC}_6\text{H}_5$ à l'aide de poudre de zinc et d'acide acétique ou, à côté de benzylamine, par hydrogénation du benzonitrile. Dibenzylnitrosamine $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NNO}$, F. 64° (*B.* 34, 557).

Tribenzylamine $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}$, F. 91°.

Benzylamines homologues; elles sont isomères des amines phénoliques correspondantes (p. 99), et s'obtiennent généralement par hydrogénation des nitriles à l'aide de sodium et d'alcool: un certain nombre d'entre elles se forment également par réduction des oximes ou des dérivés nitrés ou par d'autres méthodes déjà indiquées à propos de la benzylamine.

| | | |
|--|--|---------------------------|
| β -Phényléthylamine | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ | E. 197° ⁽¹⁾ . |
| α -Phényléthylamine | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ | » 187° ⁽²⁾ . |
| γ -Phénylpropylamine | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ | » 221° ⁽³⁾ . |
| β -Phénylpropylamine | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$ | » 210° ⁽⁴⁾ . |
| α -Phénylpropylamine | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$ | » 205°. |
| β -Pénylisopropylamine | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ | » 203° ⁽⁵⁾ . |
| o-Tolubenzylamine | $\text{CH}_3[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{NH}_2$ | » 205° ⁽⁶⁾ . |
| m-Tolubenzylamine | $\text{CH}_3[3]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{NH}_2$ | » 201° ⁽⁷⁾ . |
| p-Tolubenzylamine | $\text{CH}_3[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{NH}_2$ | » 195° ⁽⁸⁾ . |
| o-Pseudocumylamine | $(\text{CH}_3)_2[2,4]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{NH}_2$ | » 248° ⁽⁹⁾ . |
| o-Mésitylamine | $(\text{CH}_3)_2[3,5]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{NH}_2$ | » 221° ⁽¹⁰⁾ . |
| o-Durylamine | $(\text{CH}_3)_2[2,4,5]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{NH}_2$ | F. 52° ⁽¹¹⁾ . |
| Cumylamine | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{NH}_2$ | E. 226° ⁽¹²⁾ . |
| Cumobenzylamine | $(\text{CH}_3)_2[2,4,5]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{NH}_2$ | F. 64° ⁽¹³⁾ . |
| Hémimellibenzylamine | $(\text{CH}_3)_2[3,4,5]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{NH}_2$ | » 123° ⁽¹⁴⁾ . |

Littérature: (1) *B.* 26, 1904; (2) *B.* 27, 2306; (3) *B.* 27, 2309; (4) *B.* 26, 2875; (5) *B.* 20, 618; (6) *B.* 23, 4026; 33, 4013; *C.* 1899, I, 1238; (7) *B.* 23, 3165; (8) *B.* 20, 1710; (9) *B.* 21, 3083; (10) *C.* 1899, I, 1238; (11) *B.* 42, 4456; (12) *B.* 20, 2414; (13) *B.* 24, 2409; (14) *B.* 24, 2411.

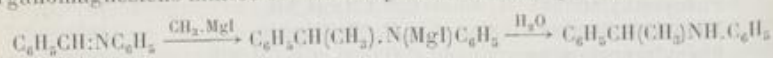
α -Phényléthylamine $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$; on l'obtient aussi par réduction électrolytique de l'acétophénone-oxime (p. 296) (*B.* 35, 4515); elle renferme un atome de C asymétrique et se dédouble, par l'intermédiaire de son malate, en ses composants optiquement actifs (*C.* 1899, II, 1123; 1905, II, 1583).

Aux benzylamines vraies se rattachent les benzylalcoyl- et benzylarylamines, ainsi que les dérivés benzylalcoylammonium. Les benzylalcoylamines, telles que la benzyléthylamine $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$, la cumyléthylamine $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$ se préparent par réduction à l'aide de sodium et d'alcool, des benzylidène-alcoylamines correspondantes (p. 286), ou en chauffant la benzaldéhyde avec les formiates de bases organiques (*B.* 35, 440; *A.* 343, 54). Dibenzyléthylènediamine $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH})_2\text{C}_2\text{H}_4$, E. 175-182°; elle se forme à partir de la dibenzylidène-éthylènediamine et se condense avec le bromure d'éthylène en conduisant à la dibenzylpiperazine (*C.* 1898, II, 743). Phénylpro-

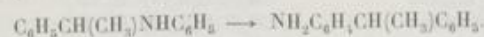
pylméthylamine $C_6H_5CH_2CH_2CH_2NHCH_3$, E_{18} 134°, réduction à l'aide de sodium et d'alcool de la cinnamylidène-méthylamine $C_6H_5CH:CH:CH:NCH_3$ (C. 1902 I, 662). **α -Phényléthylméthylamine** $C_6H_5(CH_2)CHNHCH_3$, E_{18} 87° et **α -phénylpropylméthylamine**, E_{20} 96°; on les obtient par action de l'iodure de méthyl- ou d'éthylmagnésium sur la benzylidène-méthylamine $C_6H_5CH:NCH_3$ (J. pr. Ch. [2] 77, 20).

Iodure de benzylphénylallylméthylammonium $(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)(C_6H_5)(CH_2)NI$; il renferme un atome d'N *asymétrique* et se dédouble, par l'intermédiaire de l'acide camphre-sulfonique, en composants optiquement actifs (B. 32, 3564; C. 1904 II, 206). Le dédoublement d'un grand nombre d'autres combinaisons benzylammonium quaternaires, renfermant quatre radicaux différents, peut être réalisé d'une manière analogue; comp. également p. 101 et E. Wedekind: Stéréochimie de l'azote pentavalent, Leipzig, 1907.

N-Benzylaniline $C_6H_5CH_2NHC_6H_5$, F. 32°, hydrogénation à l'aide d'alcool et de sodium (A. 241, 330) ou électrolytique (B. 42, 3460) de la benzylidène-aniline ou condensation du chlorure de benzyle avec l'aniline (A. 138, 225). Chauffée avec le soufre, elle se transforme à 220° en *thiobenzanilide*, à 250° en *benzylaminothiophénol* (A. 259, 300). Dérivés acides de la benzylaniline, v. B. 32, 2672. **Dibenzylaniline** $(C_6H_5CH_2)_2NC_6H_5$, F. 67° (B. 20, 1614). Les C-alcoylbenzylanilines, telles que $C_6H_5CH(CH_3)NHC_6H_5$, se préparent par fixation des dérivés organomagnésiens mixtes sur la benzylidène-aniline (p. 286):



Les chlorhydrates des ces bases, chauffés avec le chlorhydrate d'aniline à 220°, subissent une transposition atomique analogue à la transposition d'Hofmann (p. 94) et conduisent aux C-alcoyl-p-aminodiphénylméthanés, par exemple:



C-Méthyl-, éthyl-, propyl- et amyl-benzylaniline, E_{20} 183°, 192°, 200° et 245° (B. 38, 1764).

Benzylloxéthylamine $C_6H_5CH_2NHCH_2CH_2OH$; picrate, F. 136°; on l'obtient par dédoublement du noyau de la phényloxazoline $C_6H_5C \begin{matrix} \diagup O-CH_2 \\ \diagdown N-CH_2 \end{matrix}$ (v. ce nom) sous l'influence du sodium et de l'alcool (B. 29, 2382).

Parmi les nombreux benzylamides et dérivés azotés benzylés de l'acide carbonique, nous citerons en particulier les dérivés suivants:

Benzylacétamide $C_6H_5CH_2NHCOCH_3$, F. 60° (B. 19, 1286); son dérivé nitrosé $C_6H_5CH_2N(NO)COCH_3$ se décompose par action des alcools avec dégagement d'azote et formation des *éthers oxydes alcoylbenzylés* (p. 270); ce dédoublement, analogue au dédoublement des diazoïques (p. 145), s'observe également à propos d'autres dérivés nitrosés acides de la benzylamine (B. 31, 2640; 32, 78).

Chlorure de dibenzylurée $(C_6H_5CH_2)_2NCOCl$, huile (B. 25, 1819). **Benzyluréthane** $C_6H_5CH_2NHCO_2C_2H_5$, F. 44°.

Benzylurée $C_6H_5CH_2NHCONH_2$, F. 147°. **Sym. et as-dibenzylurée**, F. 167° et 124° (B. 9, 81). **Tri- et tétrabenzylurée**, F. 119° et 85° (B. 25, 1826). **Benzylthio-urée**, F. 164° (B. 24, 2727; 25, 817).

Dibenzylguanidine $(C_6H_5CH_2NH)_2C:NH$, F. 100° (B. 5, 695).

Isocyanate de benzyle, *benzylcarbonimide* $C_6H_5CH_2N:CO$, liquide à odeur pénétrante. **Cyanurate de benzyle**, F. 157° (B. 5, 692). Le *benzylsénovol* $C_6H_5CH_2N:CS$, E. 243°, constitue l'élément principal des essences de diverses espèces de cresson (B. 32, 2336).

Benzylhydrazines. — **Benzylhydrazine** $C_6H_5CH_2NH.NH_2$, E_{11} 103°; on l'obtient par action des acides sur son dérivé benzylidénique $C_6H_5CH_2NH.N:CHC_6H_5$ qui prend lui-même naissance par réduction partielle de la benzylidène-azine (p. 286) à l'aide d'amalgame de sodium et d'alcool. L'acide nitreux réagit sur la benzylhydrazine en fournissant un dérivé nitrosé très stable $C_6H_5CH_2N(NO)NH_2$, F. 71° (B. 33, 2736).

s-Dibenzylhydrazine $C_6H_5CH_2NHNHC_6H_5$, F. 63°; elle se forme par réduction énergique de la benzylidène-azine (p. 286) à l'aide d'amalgame de sodium et d'alcool, réaction partiellement réversible sous l'influence des oxydants (B. 28, 2345; J. pr. Ch. [2] 58, 369).

as-Dibenzylhydrazine $(C_6H_5CH_2)_2N.NH_2$, F. 65°; on la prépare par condensation de l'hydrate d'hydrazine avec le chlorure de benzyle ou par réduction de la dibenzylnitrosamine (p. 273) à l'aide de poudre de zinc et d'acide acétique; oxydée par HgO, elle fournit une tétrazone, F. 97°, et, dans des conditions différentes, semble, par élimination d'azote, donner naissance au dibenzyle $C_6H_5CH_2.CH_2C_6H_5$ (B. 33, 2701; 34, 552).

s-Benzylphénylhydrazine $C_6H_5CH_2NHNHC_6H_5$, F. 35°, E. vers 290°; on l'obtient par réduction de la benzylidène-phénylhydrazone à l'aide d'amalgame de sodium en solution alcaline. Par oxydation à l'air, elle régénère la phénylhydrazone (J. pr. Ch. [2] 78, 49). **as-Benzylphénylhydrazine** $C_6H_5CH_2N(C_6H_5)NH_2$, F. 26°, action de la phénylhydrazine sur le chlorure de benzyle; elle est avantageusement utilisée à la séparation des sucres sous forme d'hydrazones (B. 32, 3234; C. 1904 H, 1293). L'oxydation la transforme en **dibenzylidiphényltétrazone** $C_6H_5CH_2(C_6H_5)N.N:N.N(C_6H_5)CH_2C_6H_5$, F. 145°, qui se dédouble, lorsqu'on la chauffe en solution dans le xylène, en N_2 et **s-dibenzylidiphénylhydrazine** $C_6H_5CH_2(C_6H_5)N.N(C_6H_5)CH_2C_6H_5$, E_{11} 181° (B. 39, 2566).

Dérivés benzyl diazoïques, benzyl triazènes, benzyl azides. — **Benzyl diazotate de potassium, benzylazoate de potassium** $C_6H_5CH_2N:NOK(?)$; on l'obtient par action de la potasse très concentrée sur la **nitrosobenzyluréthane** $C_6H_5CH_2N(NO)CO_2C_2H_5$, sous forme d'une poudre cristalline blanche que le simple contact de

l'eau dédouble en KOH et **phényldiazométhane** $C_6H_5CH \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix}$; ce dernier composé est une huile rouge brun qui se dédouble, par distillation, en azote et stilbène $C_6H_5.CH=CH.C_6H_5$, par action de l'eau à chaud en N_2 et alcool benzylique, par action de l'alcool en N_2 et éther oxyde benzylique, par action de l'acide chlorhydrique en N_2 et chlorure de benzyle (B. 35, 903; comp. également *diazométhane* t. I.).

Benzylisoazoate de sodium $C_6H_5CH_2.N:NO Na$, aiguilles incolores; il se forme par action de nitrite d'éthyle et de méthylate de sodium sur l'as-nitrosophénylhydrazine avec élimination simultanée d'oxyde nitreux. Il est complètement différent du benzylazoate de potassium. Il se dissout sans altération dans l'eau froide; par action de la chaleur ou des acides étendus, il se décompose en N_2 et alcool benzylique. Il se transforme par réduction en benzylhydrazine, par oxydation en **benzyl nitramine** $C_6H_5CH_2NHNO_2$, F. 39°, d'où on peut le régénérer par réduction à l'aide d'aluminium et de soude caustique (A. 376, 255).

Benzylméthyltriazené, benzyl diazométhylamine $C_6H_5CH_2N:N.NHCH_3$, huile incolore; son instabilité est comparable à celle des dérivés diazoaminés acycliques (t. I) et il est dédoublé par l'acide carbonique. On l'obtient par action de CH_3MgI sur la benzylazide (v. plus loin). **Sel de cuivre**, F. 114°, grains jaune clair; **sel d'argent**, F. 125°, aiguilles incolores (B. 38, 684).

Benzylphényltriazené, benzenediazobenzylamine $C_6H_5CH_2NH.N:N.C_6H_5$ ou $C_6H_5CH_2N:N.NHC_6H_5$, F. 75°, feuilletts incolores; on l'obtient par action de C_6H_5MgBr sur la benzylazide ou de $C_6H_5CH_2MgCl$ sur la phénylazide (p. 157). L'acide chlorhydrique étendu le décompose en chlorure de benzyle, chlorhydrate d'aniline et azote (B. 38, 682).

Benzylazide $C_6H_5CH_2N \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix}$, E₁₁ 74°, action de l'acide sulfurique étendu à l'ébullition sur la benzylnitrosohydrazine $C_6H_5CH_2N \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NO \end{matrix}$ (v. plus haut) ou de l'azoture d'argent sur l'iodure de benzyle. La benzylazide est un éther très stable de l'acide azohydrique, qui ne se décompose que sous l'influence de l'acide sulfurique moyennement concentré avec dégagement d'azote et en donnant naissance : 1. à de la benzaldéhyde et de l'ammoniac, 2. à de l'aniline et de la formaldéhyde, 3. à de la benzylamine et N_2O (?) et 4. à de l'alcool benzylique (et N_2H) (J. pr. Ch. [2] 63, 428; B. 35, 3229).

Benzylhydroxylamines. — **α -Benzylhydroxylamine.** E₅₀ 123°; on l'obtient surtout facilement par dédoublement de la benzylacétoxime $C_6H_5CH_2ON:C(CH_3)_2$ sous l'influence de l'acide chlorhydrique; on obtient de la même façon l' α -p-chlorobenzylhydroxylamine, F. 38°, E₁₇ 128° et l' α -p-bromobenzylhydroxylamine, F. 37°, E₁₀ 133°. L' α -benzylhydroxylamine se décompose partiellement, lorsqu'on la chauffe en tube scellé, en NH_3 , eau et éther oxyde benzylique de la benzaldoxime (p. 288); par action de $SOCl_2$, elle donne naissance à la thionylbenzylhydroxylamine $C_6H_5CH_2ON:SO$, E₅₀ 154°; par action de $COCl_2$, elle conduit à la dibenzylxy-urée $(C_6H_5CH_2ONH)_2CO$, F. 88°, par action du chlorhydrate de formimidoéther, à la dibenzylformhydroxamoxime $C_6H_5CH_2ONH:CH:NOCH_2C_6H_5$, F. 42° (B. 26, 2155; 33, 1975). Sous l'influence du chlorure de benzyle, l' α -benzylhydroxylamine se transforme en $\alpha\beta$ -dibenzylhydroxylamine $C_6H_5CH_2O.NHCH_2C_6H_5$, liquide, et tribenzylhydroxylamine $C_6H_5CH_2O.N(CH_2C_6H_5)_2$, liquide. Le premier de ces deux composés se dédouble, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en β -benzylhydroxylamine :

β -Benzylhydroxylamine $C_6H_5CH_2.NHOH$, F. 57° (v. ci-dessus). Elle se combine au chlorure de benzyle en conduisant à la β -dibenzylhydroxylamine $(C_6H_5CH_2)_2NOH$, F. 123° (A. 275, 133). La β -benzylhydroxylamine se combine aux aldéhydes en fournissant des N-alcoylbenzylaldoximes (p. 287); les agents d'oxydation tels que l'eau de brome ou l'acide chromique oxydent la β -benzylhydroxylamine en fournissant principalement le bis-nitrosobenzyle $(C_6H_5CH_2NO)_2$, à côté de benzaldoxime et autres produits. L'acide chlorhydrique transforme le bis-nitrosobenzyle lui-même en benzyldène-benzoylhydrazine et ses produits de dédoublement : $(C_6H_5CH_2NO)_2 \rightarrow C_6H_5CH:N.NHCOC_6H_5 + H_2O$. L'oxygène atmosphérique oxyde la β -benzylhydroxylamine principalement en benzaldoxime (B. 33, 3193; A. 323, 265). La β -dibenzylhydroxylamine conduit, par oxydation, à la N-benzylbenzaldoxime (p. 288).

Alcools benzyliques substitués. — On les obtient à partir des chlorures de benzyle substitués par ébullition avec une solution de carbonate de potasse (B. 25, 3290) ou à l'aide de l'éther acétique ou encore par réduction électrolytique des acides benzoïques substitués; un certain nombre d'entre eux, par exemple l'alcool m-nitrobenzylique, se forment par action de la potasse alcoolique sur les aldéhydes correspondantes.

| | ORTHO | MÉTA | PARA |
|------------------------------------|--------|---------|------|
| Alcool chlorobenzyle | F. 72° | liquide | 73° |
| Alcool bromobenzyle | » 80° | » | 72° |
| Bromure de bromobenzyle | » 30° | 41° | 64° |
| Alcool nitrobenzyle | » 74° | 27° | 93° |
| Chlorure de nitrobenzyle | » 47° | 46° | 71° |

L'alcool o-nitrobenzyle se forme, d'autre part, par oxydation électrolytique de l'o-nitrotoluène (C. 1901 II, 1034), l'alcool p-nitrobenzyle par oxydation du p-nitrotoluène à l'aide de MnO_2 et de SO_3H_2 concentré (Brev. allem. 212949). L'alcool o-nitrobenzyle est réduit par la poudre de zinc et le chlorhydrate d'ammoniaque en alcool o-hydroxylaminobenzyle $HONH[2]C_6H_4CH_2OH$, F. 104°, que l'acide chromique oxyde en alcool azoxybenzyle $ON_2(C_6H_4CH_2OH)_2$, F. 123°, tandis que l'acide oxysulfurique ou le perchlorure de fer l'oxydent en alcool o-nitrosobenzyle $ON[2]C_6H_4CH_2OH$, F. 101°; ce dernier composé perd H_2O , sous l'influence de l'eau à l'ébullition, en se transformant en anthranile (v. ce nom). (B. 36, 836) et constitue le produit intermédiaire qui prend naissance dans la transformation de l'o-nitrotoluène en acide anthranilique sous l'influence des alcalis caustiques à chaud (p. 84).

La réduction des alcools nitrobenzyles ou la réduction électrolytique des acides nitro- et aminobenzoïques en solution acide conduit aux alcools aminobenzyles :

Alcool p-aminobenzyle, F. 64° (A. 305, 119); il se transforme par action des acides en une forme anhydride $(C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown NH \end{matrix})_x$ que l'on obtient également, ainsi que toute une série de dérivés, par action directe de la formaldéhyde sur les anilines correspondantes en présence d'un acide (B. 31, 2037; 33, 250; 35, 739; C. 1898 II, 159; Ch. Zt. 24, 284).

p-Aminobenzylamine $NH_2C_6H_4CH_2NH_2$, E. 269°; la p-acétylamino-N-chloracétylbenzylamine $CH_3CONHC_6H_4CH_2NHCOC_2H_5Cl$ s'obtient synthétiquement par condensation de l'acétanilide avec la N-méthylol-chloracétamide $CH_2ClCONHCH_2OH$ sous l'influence de SO_3H_2 concentré. L'acide chlorhydrique à l'ébullition l'hydrolyse avec élimination des groupements acétyle et chloracétyle (A. 343, 299).

p-Aminobenzylaniline $NH_2C_6H_4CH_2NHC_6H_5$, huile visqueuse, action de l'aniline sur l'anhydroformaldéhyde-aniline (p. 105); elle s'isomérisé facilement en diamino-diphénylméthane (B. 29, R. 746; C. 1900 I, 1112). p-Nitrobenzylamine, v. B. 30, 61.

Alcool m-aminobenzyle $NH_2[3]C_6H_4[1]CH_2OH$, F. 92°, réduction électrolytique de l'acide m-nitrobenzoïque (B. 38, 1751).

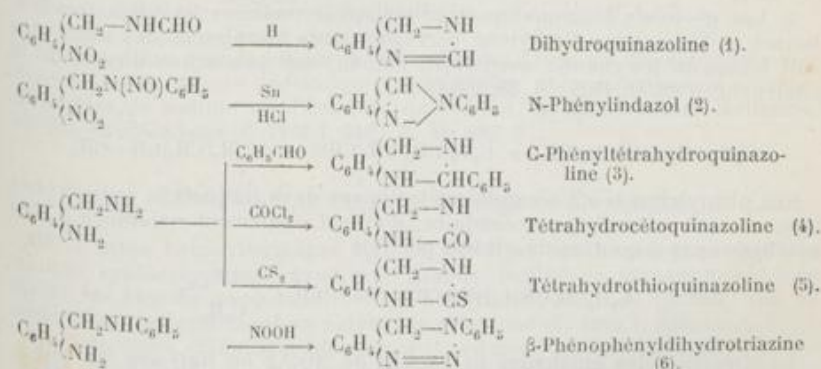
Alcool o-aminobenzyle $NH_2[2]C_6H_4CH_2OH$, F. 82°, E. 160°; il se forme par réduction à l'aide de poudre de zinc et d'acide chlorhydrique de l'alcool o-nitrobenzyle (v. plus haut) ou de l'anthranile (v. ce nom et p. 292) (B. 25, 2968; 27, 3513), par réduction à l'aide d'amalgame de sodium en solution acide de l'éther anthranilique (B. 38, 2062) ainsi que par réduction électrolytique de l'acide o-nitrobenzoïque ou de l'acide anthranilique (B. 38, 1751). Éther acétique, alcool o-acétyl-o-aminobenzyle $NH_2C_6H_4CH_2OCOC_2H_5$, huile à odeur d'aniline; chlorhydrate, F. 116°; il se forme par réduction de l'acétate d'o-nitrobenzyle. La base libre est instable; elle s'isomérisé à la longue, ou rapidement à chaud, en amide cristallisée $CH_3CONHC_6H_4CH_2OH$, F. 116°. L'acide bromhydrique à froid transforme ce dernier composé en bromhydrate de p-méthylphénopentozol (v. plus loin) qui, lorsqu'on abandonne sa solution

par une réaction analogue à celle qui permet de passer du chlorure de phtalyle à la phtalide (v. ce nom); on l'obtient également par réduction du produit d'action de PCl_5 sur l'acide *o*-benzaldéhydesulfonique (p. 292) (B. 34, 1666).

***o*-Nitrobenzylamine** $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$, liquide; on l'obtient à partir de l'*o*-nitrobenzylphtalimide. ***o*-Nitrobenzylformamide** $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCHO}$, F. 89°; elle fournit par réduction la *dihydroquinazoline* (1) (B. 36, 806).

***o*-Nitrobenzylaniline** $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, F. 44° (B. 19, 1607); les sulfures alcalins réduisent les *o*- et *p*-nitrobenzylanilines en aminobenzylidène-anilines correspondantes (C. 1899 I, 238). ***o*-Nitrobenzylphénylnitrosamine** $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_5$; l'étain et l'acide chlorhydrique le réduit en *N*-phénylindazol (2) (B. 27, 2899).

***o*-Aminobenzylamine**, *o*-benzylènediamine $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$, masse radiée cristalline que l'on obtient à partir de l'*o*-nitrobenzylamine; elle fournit par combinaison, avec les aldéhydes telles que la benzaldéhyde: la *phényltétrahydroquinazoline* (3), avec COCl_2 : la *tétrahydrocétioquinazoline* (4), avec CS_2 : la *tétrahydrothioquinazoline* (5) (B. 28, R. 238). ***o*-Aminobenzylaniline** $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, F. 86°; elle fournit par action de l'acide nitreux la β -phénophényldihydrotriazine (6) (B. 25, 448). Homologues de l'*o*-aminobenzylaniline, v. C. 1900 I, 496.



2. Monoaldéhydes aromatiques.

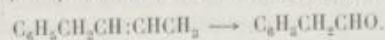
Aux alcools monovalents primaires aromatiques correspondent, comme premiers produits d'oxydation, les monoaldéhydes aromatiques qui, tout au moins en ce qui concerne les réactions basées sur l'activité de la fonction aldéhyde, jouissent de propriétés tout à fait analogues à celles des aldéhydes acycliques.

Modes de formation. — 1. Oxydation des alcools aromatiques primaires monovalents. 2. Distillation des sels de calcium des acides organiques avec le formiate de chaux. 3. A partir des dichlorures d'aldéhydes tels que $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$, soit par action de l'eau, directement ou mieux en présence de carbonate de soude ou de chaux ou d'oxyde de plomb, soit par chauffage avec l'acide oxalique sec.

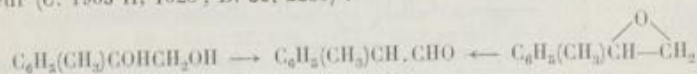
4. On prépare industriellement la benzaldéhyde par oxydation du chlorure de benzyle à l'aide de nitrate de plomb. 5. Les carbures benzéniques, traités par le chlorure de chromyle CrO_2Cl_2 , se transforment en aldéhydes; il se forme tout d'abord des produits d'addition bruns, pulvérulents: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CrO}_2\text{Cl}_2)_2$, que l'eau décompose avec formation d'aldéhyde (réaction d'Etard; C. R. 97, 909 (1883); B. 47, 1462; 21, R. 714, 32, 1050).

L'oxydation chromique des méthylbenzènes en présence d'anhydride acétique à 0° conduit aux *diacétates des orthoaldéhydes* (hydrates d'aldéhydes), par exemple $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2]_2$. Les oxydes de manganèse ou de cérium et l'acide sulfurique ou le sulfate de peroxyde de manganèse oxydent à froid les carbures benzéniques à chaîne latérale saturée avec formation d'aldéhydes aromatiques (C. 1901 II, 70, 1154; 1906 II, 1297, 1589). Par oxydation électrolytique, les alcoylbenzènes peuvent également conduire à des aldéhydes (C. 1905 II, 763).

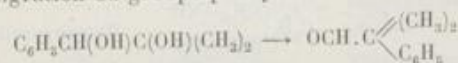
6. Les carbures benzéniques à chaîne latérale éthylénique oxydés à l'aide d'ozone se coupent à l'endroit de la double liaison en donnant naissance à des aldéhydes (B. 37, 842, 2304; 41, 2751; A. 343, 314):



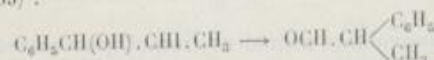
7. Les glycols- α,β aromatiques primaires-secondaires et primaires-tertiaires et les oxydes d'éthylène correspondants fournissent des aldéhydes soit lorsqu'on les chauffe avec SO_3H_2 étendu, soit par action directe de la chaleur (C. 1905 II, 1628; B. 39, 2288):



Les phénylglycols- α,β secondaires-tertiaires dans lesquels le radical phényle est uni au carbone secondaire, donnent également naissance à des aldéhydes par migration du groupe phényle:

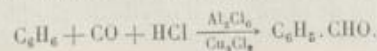


La formation des aldéhydes par action de NO_2Ag ou HgO sur les iodhydrines d'un certain nombre de carbures benzéniques à chaînes latérales éthyléniques résulte, de la même façon, d'une migration du reste phényle (C. 1907 I, 1577; 1909 I, 1335):



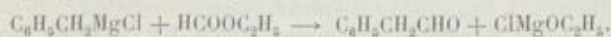
8. Par réduction des phénylnitroparaffines (p. 271) et oxydation des β -benzylhydroxylamines (p. 276), il se forme des oximes d'aldéhydes aromatiques qui, par hydrolyse, fournissent les aldéhydes correspondantes (C. 1899 I, 1075).

9a. On prépare synthétiquement les aldéhydes par action d'oxyde de carbone et d'acide chlorhydrique sur les carbures benzéniques en présence de Cu_2Cl_2 et de chlorure ou de bromure d'aluminium (A. 347, 347):



9b. D'une manière analogue, on obtient des benzaldoximes $C_6H_5CH:NOH$ par action du fulminate de mercure $C:NOHg$ sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium hydraté, Al_2Cl_6 anhydre conduisant principalement à des nitriles (B. 36, 322).

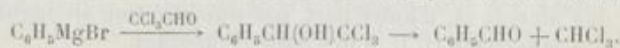
10. Les aldéhydes aromatiques se forment, en outre, par action des dérivés arylmagnésiens mixtes sur un excès d'éther formique (B. 36, 4152; C. 1905 I, 309; comp. également Ch. Ztg. 29, 667) :



En remplaçant l'éther formique par l'éther orthoformique, on obtient les acétals correspondant aux aldéhydes (C. 1904 I, 509, 1077; B. 37, 186).

L'éther orthoformique peut de même être avantageusement remplacé dans certains cas par l'éthoxyméthylène-aniline $C_6H_5N:CHOC_2H_5$: les benzylidène-anilines (v. ce nom) qui prennent intermédiairement naissance dans cette réaction se transforment facilement, sous l'influence des acides étendus à l'ébullition, en aldéhydes (C. 1906 I, 1487).

11. Les produits de condensation qui se forment par action des dérivés arylmagnésiens mixtes sur le chloral et qui répondent à la formule : $Ar.CHOH.CCl_2$ se dédoublent sous l'influence d'une solution de carbonate de potassium à l'ébullition, en chloroforme et aldéhydes (C. 1908 I, 1388) :



12. Les acides arylglycoliques (v. ce nom) qui prennent naissance par condensation des cétones aromatiques avec l'éther chloracétique, en présence d'éthylate de sodium ou d'amidure de sodium, se décomposent facilement en CO_2 et aldéhydes (C. 1905 I, 346; B. 38, 699) :



13. L'acide benzoylformique $C_6H_5.CO.COOH$ et ses homologues que l'on obtient synthétiquement avec une grande facilité se transforment, lorsqu'on les chauffe avec l'aniline, en benzylidène-anilines (p. 286), qui se dédoublent intégralement en aldéhydes et aniline (C. 1903 I, 832, etc.).

14. Les éthers acylphénylglycoliques (v. ce nom) et les éthers phényltartriques (v. ce nom) qui prennent respectivement naissance par condensation des éthers α - β -dicétoniques et des éthers mésoxaliques avec les carbures benzéniques, les anilines tertiaires ou les phénols, se transforment en aldéhydes correspondantes lorsqu'on les chauffe avec SO_2H_2 concentré (I), ou que l'on dédouble (v. plus haut) les acides benzoylformiques (II) qui résultent de leur oxydation à l'aide d'acétate de cuivre (C. 1910 I, 25) :



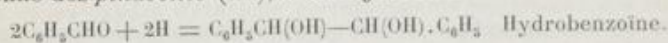
Propriétés. — La benzaldéhyde et ses homologues sont des composés généralement liquides doués d'une odeur aromatique et qui réduisent la solution ammoniacale d'argent avec formation du miroir d'argent.

1. Elles s'oxydent très facilement en acides correspondants. 2. Les alcalis caustiques les transforment en alcools et acides correspondants (p. 269), réaction qui semble être limitée aux aldéhydes dont le groupe CHO est directement fixé sur le noyau benzénique. 3. L'hydrogène naissant les

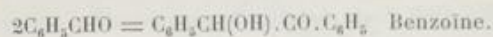
réduit en alcools et l'on observe la formation simultanée dans cette réaction d'*hydrobenzoïnes* (v. plus loin) résultant de l'union de leurs restes aldéhydes. 4. Elles se combinent aux bisulfites alcalins et à l'acide sulfureux. Elles donnent naissance, 5. par action d'hydroxylamine, à des *aldoximes* qui donnent lieu à des phénomènes d'isomérisation remarquables, 6. par action de phénylhydrazine à des *phénylhydrazones*; 7. par action des amines primaires, à des *aldéhyde-imines* (bases de Schiff); 8. par action des sels de l'acide nitrohydroxylamique $\text{NaON}:\text{NOONa}$ et de l'acide benzène-sulfohydroxamique (v. ce nom) aux *acides hydroxamiques* (C. 1904 I, 1204). 9. Le pentachlorure de phosphore réagit sur les aldéhydes en substituant l'atome d'oxygène aldéhydique par deux atomes de chlore. 10. De même, le chlore se substitue à l'hydrogène aldéhydique. 11. Les aldéhydes chauffés avec le sulfure d'azote conduisent à des *cyanidines* (v. ce nom).

Les aldéhydes cycliques ne se polymérisent pas, au contraire de ce qui a lieu pour les premiers termes des aldéhydes acycliques.

Réactions synthétiques. — 1. La réduction des aldéhydes aromatiques, par exemple la réduction électrolytique (B. 29, R. 229; C. 1907 I, 339) conduit à des alcools et, d'autre part, par une réaction analogue à celle qui donne des *pinacones* (t. I), à des *hydrobenzoïnes*.



2. Sous l'action d'une solution alcoolique de cyanure de potassium, deux molécules d'aldéhyde se condensent en donnant, par adolisation, naissance à un polymère; la benzaldéhyde, par exemple, conduit à la *benzoïne*.

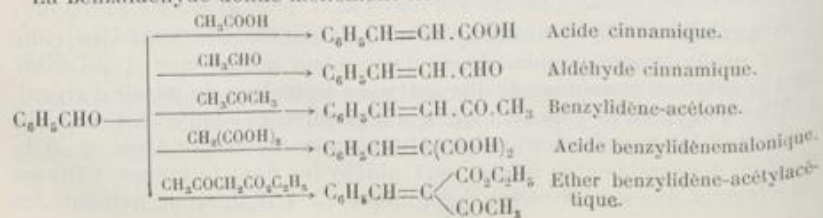


Condensations de la benzylidène-aniline et de la benzaldéhyde à l'aide de cyanure de potassium, v. B. 29, 1729; 31, 2699.

3. Les aldéhydes aromatiques se combinent, avec élimination d'eau, à un grand nombre de substances organiques: aldéhydes, cétones, acides mono- et bibasiques, etc.

Ces réactions de condensation sont de véritables *adolisations* accompagnées toutefois dans un grand nombre de cas d'élimination d'eau, comme dans la formation d'oxyde de mésityle à partir de l'acétone. On peut utiliser comme agents de condensation HCl gaz, le chlorure de zinc, l'acide sulfurique, l'acide acétique cristallisable, l'anhydride acétique, la soude caustique étendue, l'éthylate de sodium, l'eau de baryte, les solutions d'acétate de potassium, de cyanure de potassium, les bases primaires, secondaires et tertiaires.

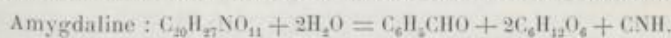
La benzaldéhyde donne facilement lieu aux réactions suivantes:



La benzaldéhyde (2 mol.) se combine aux cétones, par exemple la diéthylcétone, en donnant naissance aux *pyrones* $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{O}$; avec les cétones cycliques renfermant dans leur chaîne cyclique le groupement $-\text{CH}_2\text{COCH}_2-$, elle fournit généralement des dérivés *dibenzylidéniques* (C. 1908 I, 637). La benzaldéhyde et l'éther acétylacétique se condensent avec l'ammoniac et l'aniline en fournissant des dérivés *pyridiques*, avec les amines acycliques en conduisant à l'éther benzylidène-diacétylacétique (B. 29, R. 841).

Les aldéhydes cycliques se combinent aux amines phénoliques et aux phénols en donnant naissance à des dérivés du triphénylméthane.

Benzaldéhyde, *aldéhyde benzoïque*, *hydrure de benzoyle*, *essence d'amandes amères* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, E. 179°, D₄ 1,050, liquide incolore très réfringent, doué d'une odeur assez agréable d'amandes amères dans lesquelles elle se trouve, en effet, contenue. Elle se dissout dans 200 parties d'eau et est miscible à l'alcool et à l'éther. La benzaldéhyde n'existe pas à l'état libre dans les amandes amères, mais bien comme l'ont montré Wölher et Liebig en 1831, sous forme d'un glucoside : l'*amygdaline* (v. ce nom) ; l'*amygdaline* se dédouble facilement sous l'influence, soit des acides minéraux étendus à l'ébullition, soit d'un ferment soluble, l'*émulsine*, contenu dans les amandes amères, en benzaldéhyde, *D*-glucose et acide cyanhydrique.



On retirait autrefois la benzaldéhyde de l'*amygdaline* ; actuellement, on n'emploie plus ce procédé que pour la préparation de l'eau d'amandes amères officinale dont l'acide cyanhydrique constitue le principe actif. Nous avons déjà indiqué précédemment un certain nombre de méthodes générales susceptibles de donner naissance à la benzaldéhyde ; on l'obtient en particulier 1. à partir de l'alcool benzylique, 2. par distillation d'un mélange de benzoate et de formiate de chaux, 3. à partir du chlorure de benzylidène, 4. par oxydation du chlorure de benzyle à l'aide de nitrate de plomb (procédé industriel), 5. par action du chlorure de chromyle CrO_2Cl_2 sur le toluène, 6. par action de $\text{CO} + \text{HCl}$ sur le benzène en présence de Cu_2Cl_2 et Al_2Br_9 , 7. par action du bromure de phénylmagnésium sur l'éther formique ou ses dérivés.

La benzaldéhyde a été, d'autre part, choisie comme exemple dans l'étude des propriétés chimiques des aldéhydes. Elle s'oxyde déjà sous l'influence de l'oxygène atmosphérique en acide benzoïque ; il se forme vraisemblablement dans cette réaction un composé résultant de la fixation de 1 mol. d'oxygène sur la benzaldéhyde : le *peroxyde d'hydrure de benzoyle* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ qui, par action d'un excès de benzaldéhyde, se transforme en acide benzoïque. D'une manière analogue un mélange de benzaldéhyde et d'anhydride acétique s'oxyde à l'air en *peroxyde de benzoylacétyle* (p. 310). L'amalgame de sodium réduit la benzaldéhyde en alcool benzylique et hydrobenzoïne ; PCl_5 la transforme en chlorure de benzylidène. La benzaldéhyde fournit une oxime et une phénylhydrazone, etc. Elle se combine à l'acide sulfureux en fournissant un acide oxysulfonique soluble dans l'eau, qui régénère l'aldéhyde sous la simple action de la chaleur :

cette propriété peut être utilisée à la purification de la benzaldéhyde (C. 1904 I, 1145).

Benzaldéhydes homologues. — Aldéhydes o-, m-, p-toluiques, F. 200°, 199° et 204°. Les homologues o- et m- possèdent une odeur analogue à celle de la benzaldéhyde, le dérivé p-, une odeur poivrée; dérivés correspondants, v. B. 32, 2282; 33, 1073.

Aldéhyde α -toluique, phénylacétaldéhyde $C_6H_5CH_2CHO$, F. 206°, isomère des trois aldéhydes précédentes; on l'obtient par distillation d'un mélange de phénylacétate et de formiate de chaux, ou par l'une quelconque des méthodes suivantes: action de l'oxychlorure de chrome sur l'éthylbenzène, de l'eau sur l' α -bromostyrène, du chlorure de benzylmagnésium sur l'éther formique ou ses dérivés (méthode de préparation, B. 36, 4152), de l'acide sulfurique sur l'acide phényllactique ou sur l'acide phénylglycidique, des alcalis sur l'acide phényl- α -chlorolactique $C_6H_5CHOH.CHCl.COOH$ (B. 16, 1286; A. 219, 179), enfin, action directe de la chaleur ou de l'eau à chaud sur

l'acide phénylglycérique ou sur sa lactone- β $C_6H_5CH(O)CH(OH)CO$ (C. 1900 I, 887). La phénylacétaldéhyde possède une odeur très fine rappelant celle de la jacinthe et trouve son emploi en parfumerie. Elle se polymérise facilement à la longue. Chauffée avec la potasse alcoolique, elle fournit un mélange de triphénylbenzène et de 1,3-diphényltétraméthylène (?) (B. 38, 1965). **Aldéhyde- α -phénylpropionique, aldéhyde hydratropique** $C_6H_5(CH_2)_2CH.CHO$, E. 204°, action de SO_2H_2 étendu à chaud sur l' α -phénylméthylglycol (B. 39, 2297) ou action directe de la chaleur sur l'acide phénylméthylglycidique ou sur l'oxyde de α -phénylméthyléthylène (B. 38, 704; C. 1905 II, 1628). **Aldéhyde α -phénylbutyrique** $C_6H_5(C_2H_5)_2CH.CHO$, E. 211°, à partir de l' α -phényléthylglycol (B. 39, 2300). **Aldéhydes α -propyl- et α -isobutylphénylacétique**, E.₃₈ 122°, E.₃₀ 153°. **Aldéhyde α -méthylphénylpropionique**, E.₃₅ 130°, à partir des acides glycidiques correspondants (méth. 12; p. 284) (C. 1905 I, 347). **Aldéhyde phénylpropionique, aldéhyde hydrocinnamique** $C_6H_5CH_2CH_2CHO$, E.₁₃ 105° (B. 31, 1992); on l'obtient le plus facilement par réduction de l'acétal de l'aldéhyde cinnamique. **3,5-Diméthylbenzaldéhyde, aldéhyde mésitylique** $(CH_3)_2C_6H_3CHO$, E. 221°, à partir du bromure de mésitylène (J. pr. Ch. [2] 58, 359). **2,5-Diméthylbenzaldéhyde**, E.₁₀ 100°; on l'obtient à partir de l'acide p-xylylglyoxylique par la méthode 13 (p. 284) tandis que, par action de $CO+HCl$, etc. sur le p-xylène (méth. 9; p. 280), il se produit une migration atomique qui conduit à la 2,4-diméthylbenzaldéhyde (C. 1903 I, 830).

Aldéhyde cuminique, cuminol, aldéhyde p-isopropylbenzoïque $(CH_3)_2CH[4]C_6H_4[1]CHO$, E. 235°, $D_{15} 0,973$; elle se trouve contenue, à côté du cymène (p. 66) dans les essences de cumin (*Cuminum cyminum*) et de ciguë (*Cicuta virosa*) (B. 26, R. 684). L'aldéhyde cuminique possède une odeur aromatique. Elle se transforme par oxydation à l'aide d'acide nitrique étendu en acide cuminique, par oxydation chromique en acide téréphthalique. Par action de la potasse alcoolique, on obtient de l'acide cuminique (v. ce nom) et de l'alcool cuminique (p. 269); par distillation sur de la poudre de zinc, elle se réduit en cymène.

Dérivés de la benzaldéhyde.

Dérivés halogénés aldéhydiques. — Les dérivés halogénés correspondant à la benzaldéhyde s'obtiennent par action directe de PCl_5 et de PBr_5 .

Chlorure de benzylidène $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$, E. 213°, D.₂₀ 1,295; on l'obtient par action du chlore sur le toluène à l'ébullition, par action de PCl_5 à 170-200° sur le toluène (A. 139, 318; 146, 322), de COCl_2 (Z. f. Ch. [2] 7, 79) ou du chlorure d'oxalyle $(\text{COCl})_2$ (B. 42, 3966) sur la benzaldéhyde; en présence de quino- léine la benzaldéhyde fixe COCl_2 en donnant naissance à $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}(\text{OCOCl})$ et $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClO})_2\text{CO}$, F. 105° (C. 1901 II, 69). Par action de l'eau à 140-160° ou de l'acide oxalique anhydre à 60-70°, le chlorure de benzylidène se transforme en benzaldéhyde (A. 206, 18). **Bromure de benzylidène**, E.₂₀ 130-140°.

Ethers oxydes et éthers sels de la benzaldéhyde. — Les acétals des aldéhydes aromatiques s'obtiennent par action d'une solution alcoolique étendue d' HCl ou par action de l'éther orthoformique sur les aldéhydes, ou encore par action des chlorures aldéhydiques sur les alcoolates alcalins (B. 31, 1989; 40, 3903): acétal diméthylé et -diéthylé, E. 208° et 280°. Dérivés benzy- lidéniques des alcools polyvalents, v. C. 1899 I, 1210. **Diacétate de benzylidène** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$, F. 44°, E. 220°, action de l'acétate de Pb ou d'Ag sur le chlorure de benzylidène (C. 1899 I, 1029). **Peroxyde de diphenylformal** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{O}.\text{OCH}(\text{OH})(\text{CH})\text{C}_6\text{H}_5$, F. 61°, action de l'eau oxygénée sur la benzaldéhyde; il se dédouble facilement en ses composants (A. 298, 292).

Dérivés sulfurés de la benzaldéhyde (comp. thioacétaldéhydes L. I). — α - et β -**Trithiobenzaldéhyde**, F. 167° et F. 225° (B. 29, 159). **Thiobenzaldéhyde** poly- mère, F. 83° (B. 24, 1428). Chauffées au contact de poudre de cuivre, elles donnent naissance au *stilbene* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH.C}_6\text{H}_5$ (v. ce nom). Mercaptals et sulfones obtenus à partir des benzaldéhydes, par exemple $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, v. B. 35, 2343.

Combinaison bisulfite de la benzaldéhyde, oxybenzylsulfonate de potassium $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{K} + 1/2\text{H}_2\text{O}$, v. A. 85, 186.

Benzaldéhyde-sulfoxylate de sodium $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{O}.\text{SONa}$; ce composé se sépare sous forme de feuillets par addition de benzaldéhyde à une solution faiblement alcaline d'hydrosulfite de sodium. Le sel neutre $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{O}.\text{SONa} + 2\text{H}_2\text{O}$, aiguilles fines, est plus stable que le sel acide (B. 42, 4634).

Dérivés azotés de la benzaldéhyde. — **Phényldinitrométhane** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NO}_2)_2$, F. 79°; on l'obtient par action de N_2O_5 sur la benzaldoxime ou l'acétylben- zoyloxime $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{COCH}_3$; chauffé à 130°, il donne naissance à la ben- zaldéhyde; l'amalgame d'aluminium le réduit en benzylamine et NH_3 (J. pr. Ch. [2] 65, 197; 73, 494; C. 1901 II, 1007; 1906 II, 1003).

Action du chlorure de diazobenzène sur le phényldinitrométhane, v. C. 1909 II, 905.

En faisant agir l'ammoniac à -20° sur une solution alcoolique concentrée de benzaldéhyde, il se forme comme premier produit de la réaction la **benzaldé- hyde-ammoniaque** $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH})_2\text{NH}$, F. 45°, composé très instable qui se décompose rapidement en benzaldéhyde, eau et **hydrobenzamide** $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH})_2\text{N}$, F. 110° (B. 42, 2216). L'hydrobenzamide se forme toujours, par suite, dans tous les cas où l'on fait réagir sans précautions spéciales l'ammoniaque sur la benzaldéhyde. Par action de la chaleur, elle s'isomérise en *amarine* ou *triphenyldihydroglyoxaline* (v. ce nom). Par addition d'acide chlorhydrique à la solution alcoolique-benzénique de l'hydrobenzamide, on obtient le chlor-

hydrate de benzylidène-imine $C_6H_5CH:NH.HCl$, cristaux F. 180° (décomp.), que l'eau dédouble immédiatement en benzaldéhyde et chlorhydrate d'ammoniaque et qui, par action de l'alcool, se transforme en acétal diéthylique de la benzaldéhyde (v. plus haut) (B. 29, 2144).

Benzylidène-éthylamine $C_6H_5CH:N.C_2H_5$, E. 195° .

Benzylidène-aniline $C_6H_5CH:NC_6H_5$, F. 45° , condensation de l'aniline avec la benzaldéhyde par élimination d'eau. En présence d'acide chlorhydrique concentré, les aldéhydes aromatiques se combinent aux anilines en donnant naissance aux chlorhydrates des aldéhyde-anilines tels que $C_6H_5.CH(OH)NHC_6H_5.HCl$ qui constituent parfois, surtout dans le cas des oxybenzaldéhydes, des combinaisons relativement stables; les hydrates libres perdent, par contre, très facilement une molécule d' H_2O et se transforment en dérivés benzylidéniques (bases de Schiff) (B. 35, 984). Dans quelques cas, les bases de Schiff semblent exister, comme les benzaldoximes (v. plus loin), sous deux formes isomères (B. 43, 3359). Nitration et sulfuration des benzylidène-anilines, v. C. 1903 I, 231. La benzylidène-aniline se combine à l'aniline sous l'influence du cyanure de potassium en solution alcoolique; cette réaction au lieu de donner naissance à une benzoïne (p. 282), donne lieu à une condensation beaucoup plus complexe, l'acide cyanhydrique participant à la réaction (v. B. 31, 2699). La benzylidène-aniline se combine aux dérivés organomagnésiens mixtes en donnant naissance aux C-alcoyl-benzylanilines $C_6H_5CH(R)NHC_6H_5$ (B. 38, 1761). Condensation de la benzylidène-aniline avec l'éther malonique, l'éther acétylacétique etc., v. B. 31, 2596; 32, 332; 36, 937. **N-Benzylidène-p-aminodiméthylaniline** $C_6H_5CH:NC_6H_4N(CH_3)_2$, F. 99° , aiguilles jaunes; elle fournit avec 1 molécule d' HCl un chlorhydrate rouge, avec 2 molécules d' HCl un chlorhydrate blanc (C. 1908 I, 1539). La benzaldéhyde se combine aux o-phénylènediamines en donnant naissance à des composés tels que la **benzylidène-o-phénylènediamine** $NH_2.C_6H_4.N:CHC_6H_5$, F. 61° , et la **dibenzylidène-o-phénylènediamine** $C_6H_5[N:CHC_6H_5]_2$, qui se transposent très facilement en dérivés imidazoliques cycliques isomères ou aldéhydines (comp. p. 132) (B. 29, 1497). Les aminobenzylidène-anilines et les bisbenzylidène-p-phénylènediamines, telles que $NH_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_5.N:CHC_6H_5.NH_2$ jouissent d'un pouvoir colorant analogue à celui des dérivés aminoazoïques (p. 163): le groupement *azométhine* $-CH=N-$ est un chromophore, aussi bien que le groupement $-N=N-$ mais à un moindre degré (B. 31, 2250). Dans un cas comme dans l'autre, l'introduction dans la molécule de groupements auxochromes (NH_2 , OH , etc.) détermine une augmentation de l'intensité de la couleur (C. 1907 I, 106).

Benzylidènehydrazine $C_6H_5CH:NNH_2$, F. 46° , E. 140° ; on l'obtient par action de l'hydrate d'hydrazine soit sur la benzaldéhyde en présence de baryte, soit à l'ébullition sur la benzylidène-azine. La benzylidène-hydrazine se transforme facilement, sous différentes influences, en benzylidène-azine; elle se combine à l'anhydride acétique en fournissant la benzylidène-acétylhydrazine $C_6H_5CH:N.NHCOCH_3$, F. 134° , que l'on obtient également par action d'acétylhydrazine sur la benzaldéhyde (B. 35, 3234).

Benzylidène-azine $C_6H_5CH:N.N:CHC_6H_5$, F. 93° ; elle s'obtient par action de l'hydrazine sur la benzaldéhyde et se décompose par action de la chaleur en azote et *stilbène* $C_6H_5CH:CHC_6H_5$. Réduite par la poudre de zinc et l'acide acétique, elle perd NH_3 en conduisant à la dibenzylamine (p. 273); réduite par l'amalgame de sodium, elle donne, par contre, tout d'abord naissance à la benzylbenzylidène-hydrazine, puis à la dibenzylhydrazine sym. (p. 275). Elle fixe le brome en fournissant un tétrabromure qui se décompose facilement avec élimination d'azote (comp. J. pr. Ch. [2] 58, 372). La benzylidène-azine se

La benzaldoxime s'obtient également par oxydation de la benzylamine à l'aide d'acide oxysulfurique; par oxydation plus profonde, on obtient le phénylnitrométhane (p. 271) et l'acide benzhydroxamique (p. 323) (B. 34, 2023, 2262).

O-Méthyl- α -benzaldoxime, éther O-méthylque de l' α -benzaldoxime, huile, E. 191°, action de l'iodure de méthyle et de l'alcoolate de sodium ou du diazométhane sur l' α -benzaldoxime (C. 1909 I, 1754); elle fournit, par action de HCl, de la benzaldéhyde et de l' α -méthylhydroxylamine. **N-Méthyl- β -benzaldoxime**, éther N-méthylque de la β -benzaldoxime, F. 82°; on l'obtient, à côté de l'O-éther isomère, par action de l'iodure de méthyle et du méthylate de sodium sur la β -benzaldoxime (B. 24, 2812) ou par action du chlorhydrate de β -méthylhydroxylamine sur la benzaldéhyde (A. 365, 205); PCl_5 en milieu étheré

l'isomérisé en monométhylbenzamide $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O.NCH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_3$. Sur une N-méthylbenzaldoxime isomère, F. 45-49°, dont le bromhydrate se forme par action de l'alcool méthylique et du bromure de méthyle à 85° sur l' α -benzaldoxime, v. B. 29, R. 866; A. 365, 215.

O-Benzylbenzaldoxime, éther O-benzylque de la benzaldoxime $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:NOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; elle existe sous deux modifications, une forme liquide et une forme solide, F. 31°. **p-Chlorobenzyl-p-chlorobenzaldoxime**, F. 114° et **p-bromobenzyl-p-bromobenzaldoxime**, F. 130°, v. B. 33, 1975. Ces composés ne peuvent pas ou du moins très difficilement se dédoubler en aldéhydes et hydroxylamines.

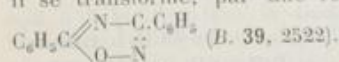
N-Benzylbenzaldoxime, éther N-benzylque de la benzaldoxime $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O.NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, F. 82°; on l'obtient par action du chlorure de benzyle sur l'isobenzaldoxime sodée ou par oxydation de la β -dibenzylhydroxylamine (p. 276). Les N-benzylbenzaldoximes substituées dans le noyau donnent lieu, sous l'influence de l'éthylate de sodium, à une isomérisation caractéristique, suivant le schéma (A. 298, 187):



N-Phénylbenzaldoxime $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, F. 109°, action de la β -phénylhydroxylamine (p. 90) sur la benzaldéhyde (B. 27, 1958; C. 1898 II, 80).

Acétate d'antibenzaldoxime $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNO(COCH}_3)$, F. 15° (B. 27, R. 599).

Peroxyde de benzaldoxime $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:N.O.ON:CHC}_6\text{H}_5$, F. 105° (décomp.); il se forme par oxydation de la benzaldoxime à l'aide d'hypochlorite de sodium ou de nitrite d'amyle ou, à côté d'acide benzonitrolique (v. ce nom), par action de l'acide nitreux sur le phénylisonitrométhane. Chauffé avec le chloroforme, il se transforme, par une réaction caractéristique, en *dibenzénylazo*xime



Benzaldoxime-N-carbonamide $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O.NCONH}_2$, F. 125°, condensation de l'hydroxylurée (L. I) avec la benzaldéhyde. Sous l'action de la chaleur, elle se décompose en α -benzaldoxime, benzonitrile et acide cyanique (C. 1908 I, 948).

Acide benzaldoxime-O-acétique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN(OCH}_2\text{COOH)}$, F. 98°; **N-dérivé** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{NCH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$, F. 183° (décomp.); on les obtient par action de l'acide chloracétique sur la benzaldoxime potassée; l'acide O-acétique donne en se dédoublant de l'acide glycolique, l'acide N-acétique de l'acide aminoxylacétique ($\text{HO.NHCH}_2\text{COOH}$) (B. 29, R. 169).

Un grand nombre de benzaldoximes substituées, de cétoximes, les benzil-

dioximes, etc., donnent lieu à des phénomènes d'isomérisie analogues à ceux de la benzaldoxime.

Acide benzylidène-aminosulfonique $C_6H_5CH:NSO_2H$, condensation de l'acide aminosulfonique avec la benzaldéhyde (B. 25, 472).

Benzaldéhydes substituées. — Elles se comportent, vis-à-vis des agents d'oxydation et de condensation, comme la benzaldéhyde elle-même; mais on doit surtout mentionner la formation de combinaisons hétérocycliques à partir de l'o-nitro- et de l'o-aminobenzaldéhyde.

Benzaldéhydes halogénés. — On les obtient par action de l'acide oxalique ou de l'acide sulfurique sur les chlorures de benzylidène halogénés (A. 272, 448) ou par oxydation des acides cinnamiques halogénés dans le noyau :

| | | | | |
|----------------------|---------------|----------------|--------------------|---------------|
| o-Chlorobenzaldéhyde | F. -4° | E. 213° | Oxime | F. 75° |
| m-Chlorobenzaldéhyde | » 17° | » 213° | » | » 70° |
| p-Chlorobenzaldéhyde | » 47° | » 213° | » | » 106° |
| o-Bromobenzaldéhyde | » 24° | | o-Iodobenzaldéhyde | » 37° |
| p-Bromobenzaldéhyde | » 57° | | p-Iodobenzaldéhyde | » 73° |

Di- et tétrachlorobenzaldéhydes, v. B. 29, 875.

o-, m-, p-Iodosobenzaldéhyde $C_6H_4(IO)(CHO)$ et o-, m-, p-iodobenzaldéhyde $C_6H_4(IO_2)(CHO)$; ces dérivés s'obtiennent à partir des iodochlorures correspondants (B. 29, R. 774).

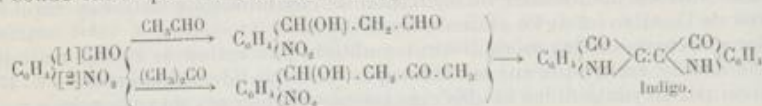
Nitrobenzaldéhydes $NO_2C_6H_4CHO$. — En dissolvant la benzaldéhyde dans l'acide sulfonitrique, on obtient principalement, à côté d'o-nitrobenzaldéhyde la m-nitrobenzaldéhyde (B. 14, 2803). L'o-nitrobenzaldéhyde se forme d'autre part, par oxydation de l'alcool o-nitrobenzylique (C. 1899 II, 950), de l'acide o-nitrocinnamique et de ses éthers (B. 17, 121). Elle prend également naissance par oxydation de l'o-nitrotoluène à l'aide de MnO_2 et SO_3H_2 (C. 1907 I, 383) ou de $(SO_2)_2Mn$ (C. 1906 II, 4590) et, à côté de son oxime, par oxydation à l'aide d'acide nitreux de la combinaison dimercurique de l'o-nitrotoluène (C. 1908 II, 209). La p-nitrobenzaldéhyde s'obtient par oxydation de l'acide p-nitrocinnamique (B. 14, 2577), par action de CrO_2Cl_2 et de l'eau sur le p-nitrotoluène en milieu sulfocarbonique (B. 19, 4061), par action de l'eau et du nitrate de plomb sur le chlorure de p-nitrobenzyle, par action de l'acide sulfurique sur le chlorure de p-nitrobenzylidène; les oximes des o- et p-nitrobenzaldéhydes se préparent par action du nitrite d'amyle et de l'éthylate de sodium sur les o- et p-nitrotoluènes (C. 1899 II, 371; 1900 I, 886, 1273). Les o- et p-nitrobenzaldéhydes prennent également naissance, sous forme de leurs acétates $C_6H_4(NO_2)CH(OCOCH_3)_2$, par oxydation chromique d'une solution d'o- et p-nitrotoluène dans le mélange anhydride acétique-acide sulfurique (A. 311, 355).

| | | | | | |
|---------------------|---------------|-------|--|-----------|----------------|
| o-Nitrobenzaldéhyde | F. 46° | Oxime | F. 103° (α), 149° (β) | Hydrazone | F. 153° |
| m-Nitrobenzaldéhyde | » 58° | » | » 117° (α), 148° (β) | » | » 121° |
| p-Nitrobenzaldéhyde | » 107° | » | » 130° (α), 174° (β) | » | » 155° |

Les o- et p-nitro- α - ou-antibenzaldoximes se transforment, lorsqu'on expose leur solution benzénique à la lumière, en β - ou synaldoximes stables (B. 36, 4268).

Rôle des nitrobenzaldéhydes dans l'organisme animal, v. B. 25, 2457. Lorsqu'on expose à la lumière l'o-nitrobenzaldéhyde en solution dans les dissolvants indifférents, elle se transpose en acide o-nitrosobenzoïque (p. 331). En solution alcoolique, on obtient les éthers o-nitrosobenzoïques correspondants, avec formation intermédiaire des acétals de l'o-nitrobenzaldéhyde. Par

introduction d'un deuxième groupement substituant en position ortho dans le groupement aldéhydique, on entrave la formation des acétals et, par suite, d'éther o-nitrosobenzoïque (empêchement stérique, v. p. 308; A. 371, 349). L'o-nitrobenzaldehyde se condense avec l'aldéhyde et l'acétone, sous l'influence de la soude caustique étendue, en donnant respectivement naissance à l'aldéhyde o-nitrophényllactique et à la méthylcétone o-nitrophényllactique que la soude caustique transforme en indigo :



5-Nitro-2-chlorobenzaldéhyde $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClCHO}$, F. 80°; oxime, F. 147°; cette dernière se transforme intégralement, par action des alcalis à l'ébullition, en acide nitrosalicylique (B. 26, 1253). 3-Nitro-4-bromobenzaldéhyde $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{BrCHO}$, F. 103°; oxime, F. 145° (B. 24, 3775). 2-Nitro-5-chloro- et -bromobenzaldéhyde, F. 70° et 74°, nitration des m-chloro- et m-bromobenzaldéhyde (B. 38, 2814).

2-Nitro-4-chloro- et -bromobenzaldéhyde, F. 67° et 98°; elles prennent naissance par une réaction particulière: action du sulfate ferrique et de HCl ou HBr concentré sur la 4-amino-2-nitrobenzaldoxime (B. 37, 1861).

2,4-Dinitrobenzaldehyde $(\text{NO}_2)_2[2,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$, F. 72°; on l'obtient par oxydation chromique ou permanganique de la 2,4-dinitrobenzylaniline ou de son acide sulfonique $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$; il se forme intermédiairement dans cette réaction des bases de Schiff $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_5$ qui se dédoublent sous l'influence des acides; la 2,4-dinitrobenzaldehyde s'obtient, en outre, par dédoublement de son diméthylaminoanile $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ qui se forme par action de p-nitrosodiméthylaniline sur le 2,4-dinitrotoluène (p. 84). Le 2,4,6-trinitrotoluène conduit, dans les mêmes conditions, à la 2,4,6-trinitrobenzaldehyde $(\text{NO}_2)_3[2,4,6]\text{C}_6\text{H}_2\text{CHO}$, F. 119°. Par une réaction semblable à celle qui transforme l'o-nitrobenzaldehyde en acide o-nitrosobenzoïque, les o,p-dinitro- et s-trinitrobenzaldehydes fournissent facilement, lorsqu'on les expose à la lumière, des acides p-nitro-o-nitroso- et dinitro-o-nitrosobenzoïques (B. 35, 2704; 36, 959; C. 1912 II, 744).

Hydroxylamino-, nitroso-, azoxy- et azobenzaldéhydes. — Par réduction électrolytique en milieu sulfurique ou par réduction à l'aide de poudre de zinc, les m- et p-nitrobenzaldehydes fournissent, dans une première phase de la réaction, les aldéhydophénylhydroxylamines $\text{CHO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NHOH}$ qui se combinent immédiatement à la nitro-aldéhyde inaltérée en conduisant aux N-aldéhydophényl-nitrobenzaldoximes $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{NC}_6\text{H}_4\text{CHO} \\ \text{O} \end{array}$. L'o-nitrobenzaldehyde

peut, d'autre part, donner, par réduction, naissance à l'hydroxylaminobenzaldéhyde, composé très instable qui se cyclise très facilement avec formation de son anhydride interne, l'antranile (p. 333). L'o-hydroxylaminobenzaldéhyde s'obtient, sous forme de son dérivé nitrosé $\text{CHO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{NO})\text{OH}$, F. 52,5°, par réduction de l'o-nitrobenzaldehyde à l'aide de poudre de zinc en présence de nitrite d'amyle (B. 42, 2574). Ce même dérivé nitrosé prend également naissance par action de l'acide nitreux sur l'antranile (v. ci-dessus); il se combine aux alcalis en fournissant des sels stables tandis que les acides benzaldéhyde $\text{CHO}[1]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{NO}$, aiguilles blanches, F. 110° (B. 42, 2573). L'o-hydroxylaminobenzaldoxime $\text{HONH}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{NOH}$, F. 120°, se forme par rédu-

tion de l'o-nitrobenzaldoxime. Cette oxime se forme également par action d'hydroxylamine sur l'antranile (v. plus haut), qu'elle régénère inversement par action des acides; l'oxygène atmosphérique la transforme en oxime de la 2-azoxybenzaldéhyde $\text{ON}_2(\text{C}_6\text{H}_4(2)\text{CHO})_2$, F. 211° (B. 36, 3654), F. de l'aldéhyde 119°; l'aldéhyde s'obtient plus facilement par réduction de l'o-nitrobenzaldéhyde-acétal et dédoublement consécutif (B. 39, 4265). L'o-nitrobenzaldéhyde fournit un produit de réduction caractéristique $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$, F. 99°, qui se comporte dans les réactions auxquelles il participe comme une combinaison moléculaire d'o-nitro- et d'o-hydroxylaminobenzaldéhyde (B. 39, 4252). La réduction des N-aldéhydophényl-p- et -m-nitrobenzaldoximes (p. 290) conduit aux dérivés correspondants des azoxybenzaldoximes que le perchlorure de fer dédouble en azoxybenzaldéhydes $\text{ON}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$, m-F. 129°, p-F. 190° et nitrosobenzaldéhydes $\text{NO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}$. La p-azoxybenzaldéhyde s'obtient également sous forme de son dérivé aniliné $\text{ON}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}\cdot\text{NC}_6\text{H}_5)_2$ par action de la potasse caustique sur la p-nitrobenzylamine $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ (v. également B. 36, 3469). La p-nitrosobenzaldéhyde se combine à l'aniline en fournissant l'anile de la p-benzène-azobenzaldéhyde $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{CHO}$, F. 120°, dont l'acétal se forme par réduction d'un mélange de nitrobenzène et de p-nitrobenzaldéhyde-acétal, à côté de l'acétal de la p-azobenzaldéhyde $\text{CHO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{CHO}$, F. 238° (B. 35, 2434; 36, 793; C. 1902 II, 193, 700; 1903 I, 147, 286). o- et m-Azobenzaldéhyde-acétal, F. 144° et 150°, réduction des nitrobenzaldéhyde-acétals à l'aide de poudre de zinc et de soude caustique (C. 1904 I, 1498). L'o-azobenzaldéhyde-acétal se saponifie, sous l'influence de SO_3H_2

étendu en conduisant au γ -oxy- β -phényldiazol $\text{C}_6\text{H}_5\left\langle \begin{array}{c} \text{C}(\text{OH}) \\ | \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{NC}_6\text{H}_5$ (C. 1907 I, 1575).

Aminobenzaldéhydes $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$. — Les isomères o- et p- s'obtiennent par action du perchlorure de fer sur leurs oximes, produits de réduction par le sulfure d'ammonium des o- et p- nitrobenzaldoximes (B. 15, 2004; 16, 1998). L'o-aminobenzaldéhyde s'obtient également par réduction de l'o-nitrobenzaldéhyde et de l'antranile (p. 333) à l'aide de sulfate ferreux et d'ammoniaque (B. 17, 456); la m-aminobenzaldéhyde par réduction de la m-nitrobenzaldéhyde à l'aide d'étain et d'acide acétique. Un autre procédé de formation des o- et p-aminobenzaldéhydes consiste à faire agir les sulfures alcalins sur les alcools nitrobenzyliques et leurs dérivés; il se produit, dans cette réaction, en même temps qu'une réduction du groupement nitré, une oxydation de la fonction alcool (C. 1900 I, 1084).

o-Aminobenzaldéhyde, F. 39°; Oxime, F. 135° (B. 35, 1330; 36, 803).
m-Aminobenzaldéhyde, jaune, amorphe; " " 88°.
p-Aminobenzaldéhyde, F. 70°; " " 124° (J. pr. Ch. [2], 56, 97).

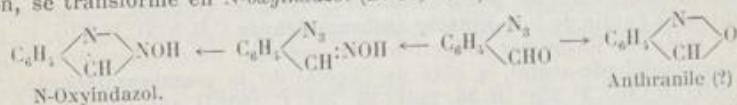
On prépare facilement les dérivés des aminobenzaldéhydes instables en s'adressant à leurs dérivés acétylés: o-F. 71°, m-F. 84°, p-F. 161° (C. 1903 I, 775, 921).

p-Diméthyl- et p-diéthylaminobenzaldéhyde, F. 73° et 81°; on les obtient également par action de la potasse alcoolique sur les produits de condensation du chloral et de la dialcoylaniline tels que, par exemple, l'alcool p-diméthylaminophényltrichloréthylque $(\text{CH}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CCl}_3$ (B. 19, 365). La p-diméthylaminobenzaldéhyde se condense avec la diméthylaniline en fournissant l'hexaméthylleucaniline (v. colorants du triphénylméthane). Autres produits de condensation de la p-diméthylaminobenzaldéhyde, v. B. 35, 3569.

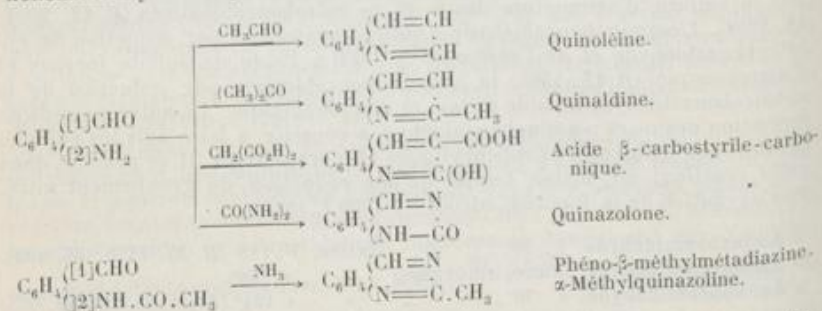
Tétraméthyl-[2,4]-diaminobenzaldéhyde, F. 8°, E. 203°, condensation de la tétraméthyl-m-phénylènediamine avec le chloral (B. 44, 91).

L'o-aminobenzaldéhyde se diazote facilement en solution chlorhydrique; en traitant le sel de diazonium par l'azoture de sodium, on obtient l'o-azidobenzaldéhyde $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} [2] \text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$, F. 37°. Ce composé s'obtient également par une

transposition caractéristique, sous l'influence de l'eau à chaud ou des alcalis caustiques à froid, de l'o-diazobenzaldoxime-anhydride, *indiazonoxime* $\text{N}:\text{N} [2] \text{C}_6\text{H}_4\text{C}:\text{NOH}$, F. 160°, qui se forme par diazotation de l'o-aminobenzaldoxime. Les diméthyl-, dichloro- et dibromo-o-aminobenzaldéhyde donnent lieu à des réactions analogues. L'o-azidobenzaldéhyde, par action directe de la chaleur ou de l'eau à chaud, perd de l'azote en se transformant en *anthranile* (v. p. 333). L'o-azidobenzaldoxime $\text{N}_3 [2] \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{NOH}$, E. 103°, se comporte d'une manière analogue et, sous l'influence de la soude caustique à l'ébullition, se transforme en *N-oxyindazol* (B. 35, 1885):



Formation de chaînes fermées hétérocycliques à partir de l'o-aminobenzaldéhyde. — L'o-aminobenzaldéhyde se combine avec une facilité toute particulière, en présence de soude caustique étendue, aux substances qui renferment un groupe $\text{CH}_2\text{-CO-}$: il se forme, par élimination d'eau, des dérivés de la quinoléine. L'o-aminobenzaldéhyde fournit avec l'acétaldehyde la *quinoléine*, avec l'acétone la *quinaldine*, avec l'acide malonique l'*acide β-carbostyrylcarbonique* (B. 25, 1752). Elle se combine à l'urée en conduisant à la *quinazolone* (B. 28, 1037). L'ammoniaque alcoolique transforme les acyl-o-aminobenzaldéhydes en *quinazolines*:



Cyclisation de l'o-aminobenzaldéhyde à l'aide de chlorure de zinc avec formation d'anhydro-o-aminobenzaldéhyde $(\text{C}_7\text{H}_6\text{N})_x$, v. B. 31, 658.

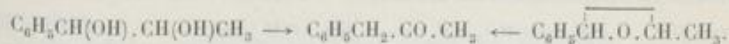
Acide benzaldéhyde-m-sulfonique $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$, cristaux blancs déliquescents (B. 24, 791). **Acide benzaldéhyde-o-sulfonique**; on l'obtient par action du sulfite de soude sur l'o-chlorobenzaldéhyde ainsi que par oxydation de l'acide o-stilbénédisulfonique. Le chlorure, F. 114°, fournit, par action d' NH_3 et oxydation ultérieure par l'oxygène atmosphérique, la *saccharine* (p. 345) (C. 1898 I, 540; 1901 I, 806). Acides benzaldéhyde-mono- et -disulfoniques: on les obtient aussi par oxydation des acides toluènesulfoniques à l'aide de MnO_2 en présence d'acide sulfurique fumant (C. 1904 II, 1269).

3. Cétones aromatiques.

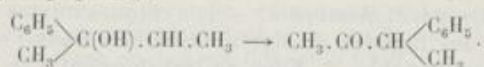
Les produits d'oxydation des alcools aromatiques secondaires renfermant un seul noyau benzénique sont les cétones mixtes dans lesquelles le groupement CO est uni à un reste carbure acyclique et à un reste carbure cyclique. Les cétones dans lesquelles deux restes benzéniques sont unis par un groupement CO, comme la benzophénone ou diphénylcénone, seront étudiées ultérieurement en même temps que les carbures correspondants, par exemple le diphénylméthane.

Modes de formation. — Les cétones mixtes aromatiques-acycliques s'obtiennent généralement par les mêmes méthodes que les cétones acycliques (v. t. I) : 1. Oxydation des alcools secondaires, tels que le phénylméthylcarbinol.

2a. Action directe de la chaleur ou des acides étendus à chaud sur les phénylglycols- α,β disécondaires et secondaires tertiaires et les oxydes d'éthylène (C. 1905 II, 1628 ; 1907 I, 1577) :



2b. Action de NO_2Ag ou de HgO sur les iodhydrines d'un certain nombre de carbures benzéniques à chaîne latérale éthylénique, par migration du reste phényle (comp. p. 280) :

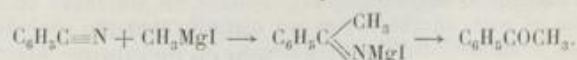


3. Hydratation du phénylacétylène par l'acide sulfurique $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}::\text{CH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$.

Méthodes synthétiques : 4. Distillation d'un mélange des sels de calcium d'un acide acyclique et d'un acide aromatique ; v. également C. 1910 I, 1008.

5. Action des dérivés organométalliques du zinc sur les chlorures d'acides (A. 118, 20).

6. Condensation des iodures d'alcoylmagnésium avec les nitriles aromatiques ; il se forme des produits d'addition que les acides minéraux dédoublent avec formation de cétones aromatiques (C. 1902 I, 299) :

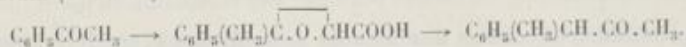


L'oxyde de benzonitrile $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ conduit, par action des dérivés organomagnésiens mixtes, à des cétoximes (B. 40, 1672).

7. Condensation des chlorures d'acides acycliques avec les carbures benzéniques en présence de chlorure d'aluminium ou de perchlorure de fer : il se forme des produits d'addition intermédiaires, par exemple $(\text{CH}_3\text{COCl})\text{AlCl}_2$ qui réagissent ensuite sur les carbures (B. 33, 815 ; C. 1900 II, 188 ; 1901 I, 1263).

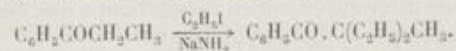
8. Action de la chaleur sur les acides arylglycidiques (v. ce nom) que l'on

obtient facilement par voie synthétique, en condensant les aldéhydes ou les cétones aromatiques avec l'éther α -chloropropionique en présence d'éthylate de sodium (C. 1906 I, 669).



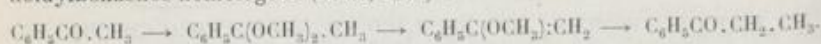
9. Fixation des aldéhydes sur le diazométhane (B. 40, 479).

10. Les atomes d'hydrogène des alcoylphénylcétones voisins du groupement carbonyle peuvent, sous l'influence de l'amidure de sodium et des alcoylhalogènes, être substitués par des restes alcoyles (C. 1909 I, 647; II, 600) :



11. Dédoublément des acides β -cétoniques, par exemple des acides mono- et dialcoylbenzoylacétiques (B. 16, 2131) par la potasse alcoolique.

12. Les acétylbenzènes prennent naissance, enfin, par transposition intramoléculaire sous l'influence de la chaleur des éthers oxydes alcooliques des alcools aromatiques à chaîne latérale éthylénique, que l'on obtient eux-mêmes par distillation des éthers oxydes de la forme hydrate de cétone de l'acétophénone; on peut par ce procédé, en partant d'acétophénone, préparer les acétylbenzènes homologues (B. 29, 2931) :



L'acétophénone et les cétones supérieures se trouvent dans les huiles lourdes extraites du goudron de houille (B. 36, 754).

Propriétés physiques et chimiques. — Les cétones mixtes aromatiques-acycliques sont des liquides incolores, insolubles dans l'eau et douées d'une odeur assez agréable. 1. Elles se transforment par réduction en alcools secondaires ou carbures benzéniques homologues correspondants (C. 1905 I, 29).

2. a) Les cétones C_6H_5COR , oxydées par le mélange chromique, fournissent, par élimination du reste alcoyle, de l'acide benzoïque; b) le permanganate de potassium, au contraire, les oxyde en acides α -cétoniques (B. 23, B. 640; 24, 3543; 26, B. 191). 3. Les phénylcoylcétones, chauffées avec le sulfure jaune d'ammonium, donnent naissance, par une réaction caractéristique, à des acides et des amides d'un nombre égal d'atomes de carbone (J. pr. Ch. [2] 81, 74, 382) :

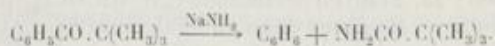


Le rendement en acide varie en sens inverse du nombre des atomes de carbone de la chaîne latérale, de telle sorte, par exemple, qu'avec la phényl-heptylcétone, il ne se forme plus d'acide.

4. Sous l'influence de l'acide sulfurique à chaud, les acétylbenzènes fournissent des acides benzènesulfoniques (B. 19, 2623).

5. Les cétones dans lesquelles le groupement CO se trouve directement uni au noyau benzénique ne se combinent pas au bisulfite de soude. 6. Les phénylcoylcétones se combinent à l'hydroxylamine en fournissant, semble-t-il, au contraire de ce qui a lieu pour la benzaldéhyde, une seule oxime (v. *benzophénone*). 7. Par action de la phénylhydrazine, elles fournissent des phényl-

hydrazones. 8. Sous l'influence de l'acide phosphorique et de l'acide arsénique, les arylméthylcétone, en particulier, fournissent des combinaisons cristallisées dont un certain nombre sont susceptibles, par action de la chaleur et par élimination du groupement carbonyle, de régénérer les hydrocarbures correspondants (B. 32, 4549; 35, 2313). 9. Les triacylacétophénones, chauffées avec l'amidure de sodium en milieu benzénique, se dédoublent en benzène et amides des acides triacylacétiques correspondants (C. 1909 I, 912; II, 600) :



Acétophénone. phénylméthylcétone, acétylbenzène $C_6H_5COCH_3$, F. 20°, E. 202°; elle cristallise en larges feuillets et est utilisée en médecine sous le nom d'*hypnone* comme hypnotique. On l'obtient par les méthodes générales de formation 1. à partir du phénylméthylcarbinol, 2. à partir du phénylacétylène, 3. par distillation d'un mélange de benzoate et d'acétate de calcium, 4. par action du zinc-méthyle sur le chlorure de benzoylé, 5. par action du chlorure d'acétyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium, 6. par fixation de benzaldéhyde sur le diazométhane, 7. à partir de l'éther benzoylacétylacétique $C_6H_5CO.CH(COCH_3).COOC_2H_5$ et de l'éther benzoylacétique. Les réactions 3 et 5 sont utilisées comme méthodes de préparation.

L'acétophénone se transforme facilement par réduction en phénylméthylcarbinol; l'acide chromique l'oxyde en acide benzoïque, le permanganate de potassium en acide phénylglyoxylique.

L'acétophénone, comme l'acétone ordinaire, constitue le point de départ d'un grand nombre de synthèses dont nous ne citerons que les plus importantes. Elle se condense en *dypnone* $C_6H_5COCH:C(CH_3)C_6H_5$ (C. 1903 I, 521) et [1,3,5]-*triphénylbenzène* (comp. C. 1900 II, 255), deux composés qui possèdent avec l'acétophénone les mêmes relations que l'oxyde de mésityle et le mésitylène avec l'acétone. L'acétophénone se condense avec la benzaldéhyde en donnant successivement naissance suivant les proportions à la benzylidène-acétophénone, à la benzylidène-diacétophénone et à la dibenzylidène-triacétophénone (B. 29, 1448).

L'acétophénone se combine à l'acide cyanhydrique en fournissant le nitrile de l'acide α -phényllaïque. Le chlore se fixe à haute température dans le groupement méthyle; PCl_5 substitue l'atome d'oxygène du carbonyle avec formation de **chlorure d'acétophénone** (A. 217, 105). Par action du nitrite d'amyle et de l'éthylate de sodium, l'acétophénone se transforme en *isonitroso-acétophénone* qui sera étudiée en même temps que le *phénylglyoxal*. L'acétophénone se combine à l'ammoniaque d'une manière analogue aux cétones acycliques élevées dans la série en donnant naissance à l'**acétophénone-ammoniaque** $(C_6H_5(CH_2)_3N_2$, F. 115° (C. 1907 I, 809).

Acétals (orthoéthers-oxydes) de l'acétophénone. Ces composés, par exemple l'**acétal diéthylique**, ou **orthoéther-oxyde éthylique de l'acétophénone** $C_6H_5C(OC_2H_5)_2$, E. 17, 107°, s'obtiennent par condensation de l'acétophénone avec les éthers orthoformiques (B. 40, 3908). Chauffés à pression ordinaire ou mieux encore soumis à l'action des chlorures d'acides en présence de pyridine (B. 31, 1019), ils conduisent, par élimination d'alcool, aux éthers oxydes alcooliques d'alcools aromatiques à chaîne latérale éthylénique. Ils se combinent aux amines phénoliques en donnant naissance à des aniles, par exemple **acétophénone-anile** $C_6H_5C:(NC_6H_5)CH_3$, F. 44°, E. 310°. **Ethylmercaptol** de l'acé-

phénone $C_6H_5C(SC_2H_5)_2CH_3$, il fournit, par oxydation permanganique à froid, la disulfone $C_6H_5C(SO_2C_2H_5)_2CH_3$, F. 120° (B. 35, 2343).

Acétophénone-oxime $C_6H_5C:(N.OH)CH_3$, F. 59°, connue sous une seule modification (B. 24, 3482). Par action d'acide sulfurique concentré ou d'acide chlorhydrique en milieu acétique, elle se transforme en subissant une migration atomique intramoléculaire remarquable (transposition de Beckmann, B. 20, 2580 ; 23, 2746) en acétanilide $C_6H_5NHCOCH_3$ (p. 109). Un certain nombre d'autres cétoximes donnent également lieu à cette transposition : on l'utilise pour déterminer la position de la double liaison dans les acides éthyléniques monobasiques (v. t. I) et réaliser l'ouverture de la chaîne des cétones cycliques.

Acétophénone-phénylhydrazone, F. 105°.

Acétophénones homologues. — On peut classer en deux groupes les nombreux homologues connus de l'acétophénone : A. Cétones dont le groupement CO se trouve uni directement au noyau : acydlbenzènes. B. Cétones dont le groupement CO n'est pas uni directement au noyau benzénique : cétones acycliques phénylées.

A. **Acydlbenzènes** ; on les obtient surtout par les méthodes générales de formation 4., 6., 7., 10., 11. et 12. (p. 293, 294).

| | | |
|---------------------------------------|-------------------------------------|--|
| Propiophénone | $C_6H_5COCH_2CH_3$ | E. 210° ⁽¹⁾ . |
| Butyrophénone | $C_6H_5CO(CH_2)_2CH_3$ | » 222°. |
| Valérophénone | $C_6H_5CO(CH_2)_3CH_3$ | » 237°. |
| Isovalérophénone | $C_6H_5CO \cdot CH_2CH(CH_3)_2$ | » 230°. |
| tert. Butylphénylcétone | $C_6H_5CO \cdot CH(CH_3)_3$ | » 220° ⁽²⁾ . |
| Caprophénone | $C_6H_5CO(CH_2)_4CH_3$ | E. ₁₃ 133° ⁽³⁾ . |
| Isoamylphénylcétone | $C_6H_5COCH_2 \cdot CH_2CH(CH_3)_2$ | E. 240°. |
| Diéthylacétophénone | $C_6H_5COCH(C_2H_5)_2$ | » 230° ⁽⁴⁾ . |
| Ethylidiméthylacétophénone | $C_6H_5COC(CH_3)_2C_2H_5$ | E. ₁₀ 112° ⁽⁴⁾ . |
| Hexylphénylcétone | $C_6H_5CO(CH_2)_5CH_3$ | E. ₁₃ 155°. |
| Propylidiméthylacétophénone | $C_6H_5COC(CH_3)_2C_3H_7$ | E. ₁₀ 122° ⁽⁴⁾ . |
| Triéthylacétophénone | $C_6H_5COC(C_2H_5)_3$ | E. ₁₀ 145° ⁽⁴⁾ . |
| Lauroylbenzène | $C_6H_5CO(CH_2)_{10}CH_3$ | F. 47° ⁽⁵⁾ . |
| Palmitylbenzène | $C_6H_5CO(CH_2)_{14}CH_3$ | » 59°. |

Littérature : (1) B. 26, 1427 ; 35, 1073 ; (2) A. 310, 318 ; (3) B. 40, 1604 ; (4) C. 1909 I, 647 ; (5) B. 28, R. 648.

Benzoyltriméthylène $C_6H_5CO \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix}$, E. 239°, action de la chaleur sur l'acide 1,1-benzoyltriméthylénecarbonique à 200°. Oxime, F. 88°.

Benzoyltétraméthylène $C_6H_5COCH \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} CH_2$, E. 258° (B. 25, R. 372), à partir du chlorure d'acide tétraméthylénecarbonique (p. 13).

Carbures benzéniques homologues acydlés dans le noyau, homobenzoylparaffines :

| | | |
|---------------------------------------|--|----------|
| p-Acétyltoluène | $CH_3CO[4] \cdot C_6H_4[1] \cdot CH_3$ | E. 224°. |
| [1]-Acétyl-[3,4]-(o)-xylène | » | 246°. |
| [1]-Acétyl-[2,4]-(m)-xylène | » | 247°. |

- Acétyl-p-xylène. E. 224°.
 Acétyl-mésitylène. » 235° (B. 24, 3542).
 [1]-Acétyl-[2,4,5,6]-durol. F. 73° » 260° (B. 29, 847).

Le p-acétyltoluène s'obtient par action de l'acide nitrique concentré sur le cymène (p. 66), l'acétyl-[3,4]-(o)-xylène par action de l'acide sulfurique concentré sur le camphre (B. 26, R. 415).

B. Cétones acycliques phénylées; on les obtient par les méthodes 2, 4, 5, 6, 8 et 11 (p. 293, 294):

Phénylacétone, *benzylméthylcétone* $C_6H_5CH_2.CO.CH_3$, F. 27°, E. 215° (A. 291, 285; 324, 146).

Benzyléthylcétone. $C_6H_5CH_2.CO.CH_2CH_3$ E. 226°.

Benzylacétone. $C_6H_5CH_2.CH_2.CO.CH_3$ » 235° (B. 14, 889).

Méthylphénylacétone. $C_6H_5(CH_3)CH.CO.CH_3$ E.₂₀ 103° (C. 1906 I, 22).

Benzylpropylcétone $C_6H_5CH_2.CO.CH_2CH_2CH_3$, E. 240°, action de l'iodeure de propylmagnésium sur le cyanure de benzyle, etc. (C. 1902 I, 299).

Benzylméthyléthylcétone $C_6H_5CH_2CH_2.CO.CH_2CH_3$, E. 251°, réduction de l' α -benzylidène-méthyléthylcétone ou distillation d'un mélange d'hydrocinnamate et de propionate de chaux (B. 35, 974).

Acétophénones substituées. — Acétophénones halogénées. Les acétophénones halogénées dans le groupement méthyle seront étudiées en même temps que les dérivés oxygénés correspondants: *benzoylcarbinol* (v. ce nom), *phényl-glyoxal* (v. ce nom) et *acide phényl-glyoxylique* (v. ce nom). Les acétophénones p-halogénées telles que $Cl.C_6H_4.CO.CH_3$, s'obtiennent par action du chlorure d'acétyle sur les dérivés halogénés des carbures benzéniques en présence de chlorure d'aluminium (B. 18, R. 502; 24, 997, 3766; C. 1899 I, 526; 1908 I, 720).

p-Chloracétophénone, *acétyl-p-chlorobenzène*, F. 20°, E. 230°.

p-Bromacétophénone, *acétyl-p-bromobenzène*, » 51°.

p-Iodacétophénone, *acétyl-p-iodobenzène*, » 83°.

Iodochlorures et dérivés iodosés de la p-iodacétophénone, v. C. 1907 I, 244, 1198.

Nitroacétophénones. Lorsqu'on dissout l'acétophénone dans l'acide nitrique concentré, il se forme à froid principalement de la m-nitroacétophénone; à 30-40°, au contraire, on obtient surtout l'o-nitroacétophénone (B. 18, 2238). On obtient les trois nitroacétophénones isomères $NO_2.C_6H_4.CO.CH_3$ ou acétylnitrobenzènes à partir des trois éthers *nitrobenzoylacétylacétiques* (v. ce nom) (A. 221, 323). La p-nitroacétophénone se forme également par action de l'acide sulfurique concentré sur l'*acide p-nitrophénylpropionique* (v. ce nom); on obtient intermédiairement le *nitrophénylacétylène* qui fixe immédiatement une molécule d'eau (A. 212, 160) (v. mode de formation 3, p. 293).

o-Nitroacétophénone, E.₁₆ 159°, oxime, F. 145° (C. 1902 I, 472).

m-Nitroacétophénone, F. 81° » » 131° (B. 37, 3542).

p-Nitroacétophénone, F. 80°.

L'o-nitroacétophénone-oxime s'obtient aussi par action du nitrite d'amyle et de l'éthylate de sodium sur l'o-nitroéthylbenzène $NO_2.C_6H_4.CH_2CH_3$ (comp. nitrobenzaldoximes p. 289 et C. 1900 II, 458).

m-Dinitro-acétophénone, F. 83°; on l'obtient par action de l'acide sulfurique sur l'éther dinitrobenzoylacétylacétique (*J. pr. Ch.* [2] 65, 290).

L'**o-nitro-acétophénone**, par réduction ménagée à l'aide de poudre de zinc et de chlorhydrate d'ammoniaque ou d'étain et d'acide acétique, se transforme en anhydride d'**o-hydroxylamino-acétophénone** ou **C-méthylantranile**

$C_6H_4 \left(\begin{array}{l} C(CH_3) \\ | \\ N \end{array} \right) O$, composé huileux incolore, E.₁₀ 114°, facilement entraînable par la vapeur d'eau, auquel on peut assigner une constitution analogue à celle de l'antranile (p. 112); il fournit, en effet, comme ce dernier, une combinaison double avec le chlorure mercurique et se transforme, par réduction plus profonde, en amino-acétophénone; chauffé sous pression ordinaire, il se transforme en *indoxyle* puis *indigo* (v. synthèses de l'indigo et B. 36, 1611).

m-Hydroxylamino-, azoxy- et azo-acétophénone, v. B. 36, 1618; C. 1903 II, 112.

Amino-acétophénones. Les *o*-, *m*- et *p*-amino-acétophénones $NH_2C_6H_4COCH_3$ se préparent par réduction des nitro-acétophénones (A. 221, 326). L'*o*-amino-acétophénone se forme également par action de l'eau à l'ébullition sur l'*acide o-aminophénylpropionique* (v. ce nom) (B. 15, 2453) et de l'acide sulfurique concentré sur l'*o-aminophénylacétylène* (B. 17, 964); on l'obtient en outre, en petites quantités à côté de *p*-aminoacétophénone, par action de l'anhydride acétique à l'ébullition sur l'aniline en présence de chlorure de zinc (B. 18, 2688):

o-Amino-acétophénone, E.₁₇ 135°, huile à odeur douceâtre (B. 32, 3232).

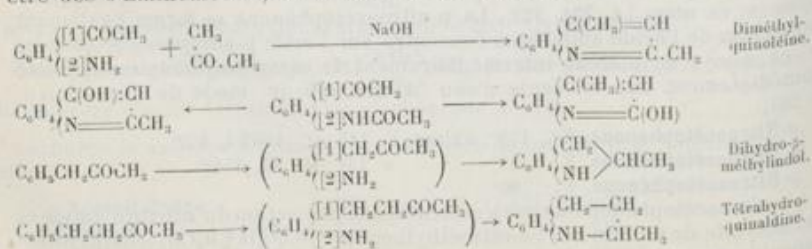
m-Amino-acétophénone, F. 99° (B. 34, 3522).

p-Amino-acétophénone, F. 106°; oxime, F. 147° (B. 20, 512).

Les solutions aqueuses de chlorhydrate d'*o*-aminoacétophénone colorent un copeau de sapin en rouge orangé intense.

o-, *m*-, *p*-Acétylaminoacétophénones $CH_3CONHC_6H_4COCH_3$, F. 77°, 129°, 167°; la *p*-acétylaminoacétophénone s'obtient également par transposition de la diacétanilide sous l'influence de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de zinc à chaud (C. 1903 I, 832).

Formation de chaînes fermées hétérocycliques à partir des *o*-aminocétones aromatiques. 1. Lorsqu'on chauffe l'*o*-aminoacétophénone avec l'acétone et la soude caustique, il se forme de la *diméthylquinoléine* (B. 19, 1037). 2. L'*o*-acétylaminoacétophénone se condense, sous l'influence de la soude caustique, en *z-méthyl-γ-oxo- et z-oxo-γ-méthylquinoléine* (B. 32, 3228). 3. La phénylacétone (p. 297) et 4. la benzylacétone fournissent par nitration des dérivés nitrés huileux qui se réduisent en *β-méthyl-dihydrocétol* et *tétrahydroquinaldine* (B. 14, 889), par anhydrisation intramoléculaire des dérivés *o*-aminés (peut-être des *o*-aminoalcools) intermédiairement formés:



4. Acides monobasiques (monoacides) aromatiques.

Lorsqu'on substitue un atome d'hydrogène du benzène ou des carbures benzéniques homologues par un groupement carboxyle, on obtient des acides monobasiques dans lesquels le groupement carboxyle peut être directement uni au noyau (acides benzénecarboniques) ou, au contraire, contenu dans une chaîne latérale.

| | | | |
|-------------------------------------|--|---|---|
| $C_6H_5CO_2H$ Ac. benzoïque. | $C_6H_4(CO_2H)_2$ Ac. phtaliques. | $C_6H_3(CO_2H)_3$ Ac. benzénetricarboniques. | $C_6(CO_2H)_6$ Ac. mellique. |
| $CH_3C_6H_4CO_2H$ Ac. toluïques. | $(CH_2)_2C_6H_4CO_2H$ Ac. xyliques. | $C_6H_5CH_2CO_2H$ Ac. α -toluïque. Ac. phénylacétique. | $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ Ac. hydrocinnamique. Ac. β -phénylpropionique. |

L'étude des acides monobasiques doit logiquement suivre celle des alcools aromatiques monovalents.

Méthodes générales de formation. — 1. Tandis que les acides monobasiques acycliques ne peuvent s'obtenir par oxydation directe des carbures, les acides aromatiques, au contraire, prennent facilement naissance par oxydation directe des carbures benzéniques homologues, les chaînes latérales se transformant en groupements carboxyles. Nous avons eu déjà l'occasion (p. 41) de mettre en évidence la valeur de cette réaction pour l'établissement de la constitution des carbures benzéniques homologues. Les agents d'oxydation les plus employés sont l'acide chromique, l'acide nitrique étendu, le permanganate et le ferricyanure de potassium.

a) Oxydation chromique. Parmi les combinaisons aromatiques renfermant deux chaînes latérales carbonées, les isomères méta et para seuls et les premiers plus facilement que les derniers, sont susceptibles de conduire à des acides par oxydation chromique; les dérivés ortho ne sont pas attaqués ou au contraire sont complètement brûlés (p. 61). La présence d'un groupement négatif en position ortho par rapport au groupement alcoyle entrave l'oxydation chromique des carbures benzéniques homologues (B. 15, 1021). On effectue l'oxydation soit à l'aide d'acide chromique libre en milieu acétique, soit à l'aide d'un mélange de bichromate de potassium (3 part.) et d'acide sulfurique (3 part.) étendu de 2-3 volumes d'eau.

b) Oxydation nitrique. Pour éviter autant que possible la formation de dérivés nitrés, on dilue l'acide employé avec 3 part. d'eau et on le fait agir à l'ébullition sur le carbure à oxyder; il se forme d'abord dans cette réaction, d'après Konowaloff (p. 271) des phénylnitroparaffines qui s'oxydent ensuite en acides correspondants. Pour éliminer les acides nitrés qui se forment inévitablement dans cette réaction, on traite les acides bruts par l'étain et l'acide chlorhydrique concentré: les acides nitrés sont réduits en acides aminés solubles dans l'acide chlorhydrique.

Dans les carbures qui renferment plusieurs chaînes latérales différentes, l'oxydation par l'acide chromique et l'acide nitrique porte d'abord généralement sur le radical le plus lourd; on obtient également, dans certains cas, des cétones comme produits intermédiaires (comp. cymène, p. 66).

c) L'oxydation par le permanganate de potassium ou de calcium (B. 36, 1797) s'effectue déjà, dans certains cas, à température ordinaire: les dérivés

orthodisubstitués s'oxydent également, dans ces conditions, sans qu'il se produise une destruction complète du noyau benzénique.

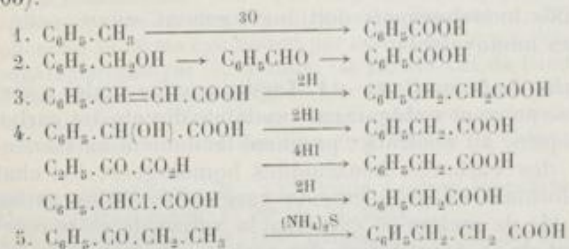
d) Le ferricyanure de potassium oxyde les groupements méthyle en carboxyles lorsque la molécule comprend un groupement nitré en ortho par rapport au groupement méthyle; lorsque le groupement nitré se trouve en position méta, l'oxydation n'a pas lieu (B. 22, R. 501).

2. Oxydation des alcools et aldéhydes primaires correspondants.

3. Fixation d'hydrogène sur les acides monobasiques non saturés. L'acide cinnamique conduit à l'acide hydrocinnamique.

4. Réduction des oxyacides phénylés, des acides aromatiques halogénés et des acides cétoniques.

5. Les phénylalcylcétones chauffées avec $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ donnent naissance à des acides et à des amides d'un nombre égal d'atomes de carbone (p. 305).



Méthodes synthétiques. — 6a. Fixation de CO_2 sur les dérivés organomagnésiens mixtes (p. 193); l'iodure de phénylmagnésium conduit à l'acide benzoïque, le chlorure de benzylmagnésium à l'acide phénylacétique.

6b. Action du sodium et de CO_2 sur les bromobenzènes (Kékulé).

7. Condensation des éthers chlorocarboniques avec les carbures bromés en présence de sodium (Würtz).

8. Fusion des sels des acides sulfoniques avec le formiate de soude.

9. Fixation de l'oxychlorure de carbone sur le noyau des carbures benzéniques en présence de chlorure d'aluminium: il se forme dans cette réaction des chlorures d'acides.

10. Condensation *a)* des chlorures d'urée avec les carbures benzéniques en présence de chlorure d'aluminium, réaction qui donne naissance aux amides. On peut remplacer dans cette réaction les chlorures d'urée *b)* par l'acide cyanurique ou l'acide cyanique naissant et l'acide chlorhydrique (B. 32, 1116); *c)* l'isocyanate de phényle fournit des anilides; *d)* le phénylsénevol conduit à des thioanilides (*J. pr. Ch.* [2] 59, 572).

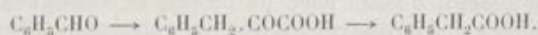
11. Condensation du benzène en présence de chlorure d'aluminium avec les lactones acycliques ou les acides éthyléniques (C. 1908 II, 1100).

12. Synthèse des nitriles *a)* par fusion des sels des acides sulfoniques avec le cyanure de potassium, *b)* par action du cyanure de potassium sur les chlorures de phénylcoyle, *c)* par action du cyanure de potassium à chaud sur les bromonitrobenzènes, *d)* par action du cyanure de potassium sur les sels de diazonium en présence de sulfate de cuivre, *e)* par action directe de la chaleur sur les carbylamines. Chauffés avec les

acides minéraux ou les alcalis, les nitriles se saponifient en acides correspondants.

6. $C_6H_5MgI + CO_2 \longrightarrow C_6H_5COOMgI$
7. $C_6H_5Br + ClCO_2C_2H_5 + 2Na \longrightarrow C_6H_5COOC_2H_5 + NaCl + NaBr$
8. $C_6H_5SO_2Na + HCOONa \longrightarrow C_6H_5COONa + HSO_3Na$
9. $C_6H_5 + COCl_2 \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5COCl + HCl$
- 10a. $C_6H_5 + Cl.CONH_2 \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5CONH_2 + HCl$
- b. $C_6H_5 + CO:NH \xrightarrow{+HCl} C_6H_5CONH_2$
- c. $C_6H_5 + CO:NC_6H_5 \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5CONHC_6H_5$
- d. $C_6H_5 + CS:NC_6H_5 \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5CSNHC_6H_5$
11. $C_6H_5 + CH_3CH:CH.COOH \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5(CH_2)CH.CH_2COOH$
- 12a. $C_6H_5SO_3K + CNK \longrightarrow C_6H_5CN + SO_3K_2$
- b. $C_6H_5CH_2Cl + CNK \longrightarrow C_6H_5CH_2CN + KCl$
- c. $C_6H_5BrNO_2 + CNK \longrightarrow C_6H_5(NO_2)CN + KBr$
- d. $C_6H_5N_2Cl + CNK \longrightarrow C_6H_5CN + N_2 + KCl$
- e. $C_6H_5.NC \longrightarrow C_6H_5CN$

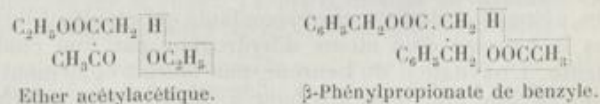
13. Oxydation à l'aide d'eau oxygénée des acides phénylpyruviques (v. ce nom) que l'on obtient facilement par voie synthétique en condensant les aldéhydes avec l'acide hippurique (A. 370, 368) :



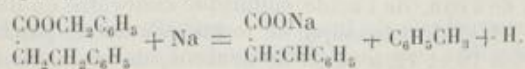
14. Dédoublément par les alcalis des produits de condensation des chlorures phénylalcooliques, tels que le chlorure de benzyle, avec l'éther acétylacétique sodé, par exemple éther benzylacétylacétique.

15. Dédoublément, sous l'action de la chaleur, des produits de substitution phénylés de la série malonique, par exemple de l'acide benzylmalonique.

16. Action du sodium sur les acétates, propionates, etc... des phénylcarbinols : l'acétate de benzyle conduit, dans ces conditions, au phénylpropionate de benzyle, le propionate de benzyle au β -phénylbutyrate de benzyle. Cette synthèse rappelle celle qui donne naissance aux éthers acétylacétiques (v. t. I) : elle en diffère en ce que, sous l'influence de sodium, il s'élimine une molécule d'acide acétique et non plus d'alcool :



On obtient simultanément par cette méthode, et par suite de réactions secondaires, des acides non saturés tels que l'acide phénylacrylique et l'acide phénylcrotonique (A. 193, 321 ; 204, 200) :



Etat naturel, propriétés physiques et chimiques. — Les acides aroma-

tiques se rencontrent, soit à l'état libre, soit sous forme de combinaisons, dans les résines, dans les baumes et dans les huiles essentielles; on les trouve également dans l'organisme animal, v. acide benzoïque. Un certain nombre d'entre eux se forment dans la putréfaction des matières albuminoïdes, v. acide hydrocinnamique (B. 46, 2313).

Les acides aromatiques sont des combinaisons cristallisées qui se subliment généralement sans décomposition. Ils sont la plupart du temps peu solubles dans l'eau et sont, par suite, facilement précipités de leurs solutions salines par les acides minéraux. Sous l'influence des réducteurs, amalgame de sodium, poudre de zinc, réduction électrolytique (C. 1901 II, 715; B. 39, 2933; 41, 4148), un certain nombre d'entre eux se réduisent en aldéhydes ou alcools; chauffés avec H₂ concentré ou avec l'iodure de phosphonium, ils peuvent même conduire, par réduction, aux carbures correspondants. Distillés sur la chaux vive ou de préférence sur la chaux sodée, ils perdent leur carboxyle en se transformant également en carbures (comp. méthane, t. I et p. 60).

Cette réaction appliquée aux acides polybasiques conduit, comme produits intermédiaires, à des acides renfermant moins de carboxyles; c'est ainsi, par exemple, que l'acide phtalique fournit de l'acide benzoïque avant de donner naissance au benzène.

Les atomes d'hydrogène du reste benzénique peuvent, dans les acides aromatiques, aussi bien que dans les carbures ou les phénols, être substitués par des halogènes ou les groupements NO₂, SO₃H, NH₂, OH, etc... Les acides jouissent, d'autre part, de propriétés analogues à celles des acides acycliques et fournissent les dérivés correspondants de leur fonction.

Acide benzoïque, acide phénylformique C₆H₅COOH, F. 120°, E. 250°; on le trouve à l'état libre dans certaines résines, en particulier dans le benjoin, résine du genre du *styrax*, dans le sang-dragon, résine de *Daemonorops Draco*, enfin sous forme d'éther benzylique dans le baume du Pérou et dans le baume de tolu, et sous forme d'acide hippurique (p. 312) dans l'urine des herbivores.

L'acide benzoïque se forme par les méthodes générales 1. et 2. (p. 299, 300) par oxydation du toluène (B. 36, 1798), de l'alcool benzylique et de la benzaldéhyde et, en général, par oxydation de tous les carbures, alcools, aldéhydes, cétones et dérivés correspondants qui résultent de la substitution dans le benzène d'un atome d'hydrogène par une chaîne latérale monovalente. L'oxydation du benzène pur fournit également de l'acide benzoïque, ce que l'on peut attribuer à la formation intermédiaire de diphenyle (A. 221, 234). On peut obtenir l'acide benzoïque à partir du toluène en commençant par transformer ce carbure en chlorure de benzyle qu'il suffit ensuite d'oxyder (v. préparation) ou en chauffant le phénylchloroforme avec de l'eau, de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide oxalique anhydre. L'acide benzoïque se forme, en outre, par les méthodes synthétiques 6 à 10 et 12, à partir du benzène, du bromobenzène, du benzène-sulfonate de sodium ou enfin de l'aniline par l'intermédiaire du chlorure de diazobenzène ou de la phénylcarbylamine (p. 300). On peut,

d'autre part, obtenir directement l'acide benzoïque en faisant passer un courant d'acide carbonique sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

Historique. L'acide benzoïque a été obtenu pour la première fois au début du xvii^e siècle, par sublimation du benjoin. Scheele, en 1775, parvint à l'extraire de cette résine à l'aide d'un lait de chaux et à séparer l'acide libre de son sel de calcium. En 1832, Liebig et Wöhler, au cours de leur remarquable travail sur le radical benzoyle, déterminèrent la composition élémentaire de cet acide et étudièrent ses relations avec la benzaldéhyde, ainsi que ses produits de transformation les plus simples. Ces recherches firent sur Berzélius une impression si profonde qu'il proposa, au lieu de l'expression benzoyle, d'adopter pour le nouveau radical, formé de plus de deux éléments, les noms de *proïne* ou d'*orthrine*, de $\pi\pi\omega\iota$, commencement du jour, et de $\delta\sigma\phi\sigma\delta\epsilon$, aurore, ces deux dénominations répondant dans son esprit au « jour nouveau » qui venait de luire pour la chimie. En 1834, Mitscherlich obtint l'acide benzoïque par distillation du benzène sur la chaux, ce qui lui permit de reconnaître l'acide benzoïque pour un dérivé carboxylé de ce carbure. Depuis cette époque, l'acide benzoïque, particulièrement après l'édification de la théorie du benzène de Kékulé, a été de plus en plus utilisé comme matière première pour la préparation d'un nombre infini de dérivés : c'est l'acide organique qui a été étudié le plus en détail. L'étude des dérivés de l'acide benzoïque se trouve facilitée par la propriété que cet acide leur confère de cristalliser avec une extrême facilité.

Préparation. On prépare l'acide benzoïque à partir du benjoin par sublimation ou par ébullition avec un lait de chaux suivie de précipitation par l'acide chlorhydrique, par action de l'acide chlorhydrique à l'ébullition sur l'acide hippurique, par action de l'acide nitrique étendu à l'ébullition sur le chlorure de benzyle (B. 40, 1275), de la chaux hydratée à 350° sur le phtalate de chaux. Préparation par hydrolyse des acides sullobenzoïques (p. 344) v. C. 1899 I, 1173.

Propriétés physiques et chimiques. — L'acide benzoïque cristallise par refroidissement de ses solutions dans l'eau chaude dans laquelle il est très soluble, en feuillets blancs brillants. Il est facilement sublimable et est entraînable par la vapeur d'eau. Il est peu soluble dans l'eau froide (1 part. dans 640 part. d'eau à 0°). Ses vapeurs possèdent une odeur caractéristique et excitent la toux et l'éternuement. L'acide benzoïque officinal est l'acide benzoïque obtenu par sublimation du benjoin de Siam.

Par distillation sur la chaux, l'acide benzoïque se dédouble en benzène et CO₂. Il se réduit en *acides tétra- et hexahydrobenzoïque* (v. ce nom).

Sels. Les sels de l'acide benzoïque sont généralement très solubles dans l'eau. Le perchlorure de fer détermine dans ses solutions neutres un précipité rougeâtre de benzoate de fer. Sel de potassium 2C₆H₅O₂K + H₂O, aiguilles groupées concentriquement. Sel de calcium (C₆H₅O₂)₂Ca + 3H₂O, prismes ou aiguilles brillantes. Sel d'argent C₆H₅O₂Ag, cristallise dans l'eau chaude en feuillets brillants, peu solubles dans l'alcool (B. 35, 1094).

Acides benzoïques homologues. — On peut classer les acides benzoïques homologues, de même que les benzaldéhydes et les acétophénones homologues, en deux groupes : les acides alcoylbenzoïques, dans lesquels le groupement CO₂H est directement fixé sur le noyau benzénique, comme

dans l'acide benzoïque lui-même, et les acides acycliques phénylés, c'est-à-dire ceux dans lesquels le groupement carboxyle se trouve contenu dans la chaîne latérale acyclique. Le premier groupe comprend des acides beaucoup plus voisins de l'acide benzoïque que ceux du second.

Acides alcoylbenzoïques. — **Acides toluïques** ou **acides méthylbenzoïques** $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$; ces acides sont isomères de l'acide α -toluïque ou *acide phénylacétique* (p. 305). On les obtient par oxydation des trois xylènes à l'aide d'acide nitrique étendu, à partir des bromo- et iodotoluènes par les méthodes synthétiques 6 et 7, ainsi qu'à partir des trois toluidines par la méthode 12c. L'acide o-toluïque se forme également par réduction iodhydrique de la phthalide (B. 20, R. 378) ainsi que par le dédoublement, par fusion alcaline, des dérivés naphthaléniques 1,3, par exemple le 1,3-dioxynaphtalène, l'acide 1,3-naphthalenedisulfonique, l'acide 1,3-naphtolsulfonique (B. 29, 1614); l'acide p-toluïque s'obtient par oxydation du cymène (p. 66) à l'aide d'acide nitrique étendu :

Acide o-toluïque, F. 102°.

Acide m-toluïque, » 110°, E. 263°.

Acide p-toluïque, » 186°, » 275°.

Dérivés des acides toluïques, v. C. 1901 II, 289.

Acides éthylbenzoïques $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$. Les trois isomères sont connus. L'acide ortho s'obtient par réduction de l'acide o-acétophénonecarbonique, de la méthylphthalide (B. 29, 2533) et de l'acide phthalacétique $\text{O}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ à l'aide d'acide iodhydrique (B. 10, 2206) et de l'acide chlorovinylbenzoïque à l'aide d'amalgame de sodium (B. 27, 2761); Acides o-, m-, p-éthylbenzoïque, F. 68°, 47°, 112° (B. 21, 2830; A. 216, 218).

Acides diméthylbenzoïques $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$. — L'acide mésitylénique est de beaucoup le plus important de ces acides. On l'obtient par oxydation, à l'aide d'acide nitrique étendu, du mésitylène, [1,3,5] ou sym. triméthylbenzène (p. 64); il se transforme lorsqu'on le chauffe avec la chaux en iso- ou m-xylène. Ces réactions établissent définitivement que l'isoxylène (p. 64) et ses produits d'oxydation : l'acide m-toluïque et l'acide isophtalique sont des produits m-disubstitués du benzène (p. 42). Par oxydation plus profonde, l'acide mésitylénique se transforme en *acide witiqne* et *acide trimésique*.

Acide 1,2-diméthyl-3-benzoïque, *acide α -hémellique* . F. 144° (B. 19, 2518).

Acide 1,2-diméthyl-4-benzoïque, *acide p-xylitique* . . . » 163° (B. 17, 2374).

Acide 1,3-diméthyl-2-benzoïque » 98° (B. 11, 21).

Acide 1,3-diméthyl-4-benzoïque » 126° (B. 12, 1968).

Acide 1,3-diméthyl-5-benzoïque, **acide mésitylénique**. » 166° (A. 141, 144).

Acide 1,4-diméthyl-2-benzoïque, *acide isoxylitique* . . . » 132°, E. 268° (A. 244, 54).

Acides propylbenzoïques $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$. Les acides o- et p-n-propyl- et p-isopropylbenzoïques sont connus : l'acide p-isopropylbenzoïque ou *acide cuminique*, produit d'oxydation de l'aldéhyde cuminique (p. 284) (B. 11, 1790), mérite une mention spéciale. L'acide cuminique se forme encore par oxydation du cymène (p. 66) dans l'organisme animal. L'acide chromique oxyde l'acide cuminique en *acide téréphtalique*, le permanga-

nate de potassium l'oxyde en *acide p-oxyisopropylbenzoïque* et *acide p-acétylbenzoïque*.

| | |
|---|-----------------------------------|
| Acide o,n-propylbenzoïque | F. 58° (B. 11, 1014). |
| Acide p,n-propylbenzoïque | » 138° (B. 21, 2231). |
| Acide o-isopropylbenzoïque | » 51° (A. 248, 63). |
| Acide cuminique, acide p-isopropylbenz. | » 117° (A. 219, 279; B. 20, 860). |

Acides triméthylbenzoïques. — Tous les cinq sont connus. L'acide durylique se forme à partir du durool, les acides α -, β - et γ -isoduryliques à partir de l'isodurool (B. 27, 3446) par oxydation à l'aide d'acide nitrique étendu, l'acide β -isodurylique ou mésitylénecarbonique à partir de l'acétylmésitylène (p. 297) (B. 25, 503):

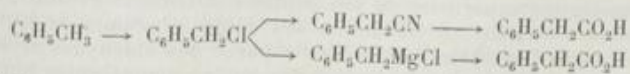
| | |
|--|----------|
| Acide 1,2,3-triméthyl-4-benzoïque, <i>acide prehnitylique</i> | F. 167°. |
| Acide 1,2,3-triméthyl-5-benzoïque, <i>acide α-isodurylique</i> | » 215°. |
| Acide 1,2,4-triméthyl-5-benzoïque, <i>acide durylique</i> | » 150°. |
| Acide 1,2,4-triméthyl-6-benzoïque, <i>acide γ-isodurylique</i> | » 127°. |
| Acide 1,3,5-mésitylénecarbonique, <i>acide β-isodurylique</i> | » 152°. |

Acides tétraméthylbenzoïques. — Plusieurs termes sont connus: *acide* [1,2,3,4]-*tétraméthyl-5-benzoïque*, F. 165°, produit d'oxydation du pentaméthylbenzène (B. 20, 3287); *acide* [1,2,3,5]-*tétraméthyl-6-benzoïque*, *acide duroicarbo-nique* (B. 29, 2569); *acide* [2,3,5,6]-*tétraméthylbenzoïque*, F. 127° (B. 29, R. 233).

**Acide pentaméthylbenzoïque* (CH₃)₅C₆CO₂H, F. 210°, mode de formation 9 (B. 22, 1221).

Acides phénylparaffinecarboniques. — Les termes les plus importants de ce groupe sont l'acide phénylacétique ou *acide α -toluïque*, l'acide β -phénylpropionique ou *acide hydrocinnamique* et l'acide α -phénylpropionique ou *acide hydratropique*. La synthèse et le dédoublement des acides phénylparaffinecarboniques peuvent être réalisés de la même manière que la synthèse et le dédoublement des acides acycliques (v. t. I). Les acides phénylparaffinecarboniques s'obtiennent par les méthodes de préparation 2, 3, 4, 5, 6, 11, 12 b, 13, 15 et 16 (p. 299-301).

Acide phénylacétique, *acide α -toluïque* C₆H₅CH₂CO₂H, F. 76°, E. 262°. L'acide phénylacétique s'obtient à partir du toluène de la même manière que l'acide acétique à partir du méthane: on transforme le toluène en chlorure de benzyle, puis en cyanure de benzyle qu'il suffit ensuite de saponifier par l'acide sulfurique à chaud (B. 19, 1950; 20, 592); on peut également préparer, à partir du chlorure de benzyle, le chlorure de benzylmagnésium et le soumettre à l'action d'un courant de CO₂ (B. 35, 2523, 2694):



On obtient également l'acide phénylacétique par réduction de l'acide phénylchloracétique C₆H₅CHCl.CO₂H (B. 14, 240), de l'acide phénylglycolique ou *acide mandélique* C₆H₅CH(OH)CO₂H et de l'acide phénylglyoxylique C₆H₅.CO.CO₂H.

Il se forme, d'autre part, par action de la chaleur sur l'acide phénylmalonique (v. mode de formation 15, p. 304) et prend naissance dans la putréfaction des albuminates (B. 12, 649). On l'obtient également par condensation de l'éther chloracétique avec le bromobenzène en présence de cuivre (B. 2, 738) et en chauffant l'acétophénone avec le sulfure jaune d'ammonium (v. mode de formation 5, p. 300) ainsi que par oxydation de l'acide phénylpyruvique à l'aide d' H_2O_2 . L'acide chromique oxyde l'acide phénylacétique en acide benzoïque, le chlore le transforme à chaud en acide phénylchloracétique tandis qu'à froid les halogènes se substituent dans le noyau aromatique.

Acides tolylacétiques, acides α -xyliques $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2CO_2H$; on les obtient à partir des trois bromures de xyle. Acides o-, m- et p-tolylacétiques F. 89°, 61° et 91° (B. 20, 2051; 24, 3965). **Acide p-xylylacétique** $(CH_3)_2[1,4]C_6H_3CH_2COOH$, F. 128°, action du sulfure d'ammonium sur l'acéto-p-xylène (C. 1897 II, 444).

Acide hydrocinnamique, acide β -phénylpropionique $C_6H_5CH_2CH_2CO_2H$. F. 47°, E. 280°, isomère de l'acide α -phénylpropionique, des trois acides α -xyliques, des trois acides éthylbenzoïques et des six acides diméthylbenzoïques. On l'obtient par réduction de l'acide cinnamique $C_6H_5CH=CHCOOH$, par exemple par réduction électrolytique (cathode de mercure) (C. 1903 II, 107) ou à l'aide d'amalgame de sodium ou d'acide iodhydrique (B. 30, 1680); par fixation de CO_2 sur le bromure de phényléthylmagnésium $C_6H_5CH_2CH_2MgBr$ (C. 1904 I, 1493); par action du sulfure jaune d'ammonium sur la propiophénone; à partir du cyanure de phényléthyle (A. 156, 249); à partir de l'éther benzylacétylacétique (B. 10, 758); à partir de l'acide benzylmalonique (A. 204, 176), et, sous forme de son éther benzyle, par action de sodium sur l'acétate de benzyle (A. 193, 300) (v. modes de formation 5, 6, 14, 15 et 16, p. 300); il se forme enfin dans la putréfaction des albuminoïdes (B. 12, 649). L'acide chromique l'oxyde en acide benzoïque.

Les dérivés de substitution halogénés acycliques de l'acide hydrocinnamique que l'on obtient facilement par fixation des hydracides et des halogènes sur l'acide cinnamique seront étudiés en même temps que l'acide phényllactique et l'acide phénylglycérique.

Acide hydratropique, acide α -phénylpropionique $C_6H_5CH(CH_3)CO_2H$. E. 265°, huile entraînable par la vapeur d'eau. On l'obtient par hydrogénation de l'acide atropique ou acide α -phénylacrylique $C_6H_5C(=CH_2)CO_2H$, par action d'acide iodhydrique sur le produit de fixation de l'acide cyanhydrique sur l'acétophénone, c'est-à-dire le nitrile de l'acide atrolactique (A. 250, 135) et enfin par hydratation de son nitrile $C_6H_5CH(CH_3)CN$.

Les homologues supérieurs de ces acides s'obtiennent généralement par les méthodes suivantes: 1. Réduction des acides cinnamiques homologues (v. ce nom), que l'on obtient facilement à partir des aldéhydes aromatiques par la réaction de Perkin. 2. Réduction des acides mandéliques homologues qui prennent naissance à partir des acides phénylglyoxyliques correspondants, produits d'oxydation permanganique des acétylbenzènes. 3. Action du sulfure jaune d'ammonium sur les alcoylphénylécétones. 4. A partir des cyanures de benzyle alcoylés qui se forment par action des alcoylhalogènes

sur le cyanure de benzyle sodé. 5. Condensation du benzène avec les lactones acycliques et les acides éthyléniques en présence de chlorure d'aluminium.

Acide γ -phénylbutyrique $C_6H_5CH_2CH_2CH_2COOH$, F. 51, 7°; on l'obtient par réduction de la phénylbutyrolactone ou de l'acide phénylcrotonique (C. 1889 I, 792), par action de Mg et CO_2 sur l' ω -bromopropylbenzène (B. 43, 1233) ou par action de $(NH_4)_2S$ sur la phénylpropylcétone (J. pr. Ch. [2] 80, 197). **Acide β -phénylbutyrique** $C_6H_5(CH_2)_2CH_2COOH$, F. 39°; il se forme: 1. par réduction de l'acide β -méthylcinnamique (B. 40, 1593); 2. par condensation de l'acide crotonique avec le benzène en présence de Al_2Cl_6 (C. 1908 II, 1100); 3. par action de $(NH_4)_2S$ sur la phénylisopropylcétone; 4. par dédoublement du produit de fixation de CH_3MgI sur l'éther benzylidénemalonique (v. ce nom) (C. 1905 II, 1023). **Acide α -phénylisobutyrique** $C_6H_5C(CH_3)_2COOH$, F. 78°, E. 150-155°, condensation du benzène avec l'acide α -bromoisobutyrique en présence de bromure d'aluminium (C. 1899 II, 1407); **acide β -phénylisobutyrique**, *acide benzylméthylacétique* $C_6H_5CH_2CH(CH_3)COOH$, F. 37°, E. 272°; il se dédouble par l'intermédiaire de son sel de quinine en ses composants optiquement actifs (C. 1902 I, 664). **Acide δ -phénylvalérique** $C_6H_5(CH_2)_4COOH$, F. 59°, réduction de la phénylcoumaline (v. ce nom) à l'aide d'acide iodhydrique (B. 29, 1673, R. 14). **Acide α -phénylisovalérique** $(CH_3)_2CH.CH(C_6H_5)COOH$, F. 59°, et **acide α -méthyl- β -phénylbutyrique** $CH_3CH(C_6H_5)CH(CH_3)COOH$, F. 132°, condensation du benzène en présence de Al_2Cl_6 avec l'acide isopropylidène-acétique ou l'acide tiglique (C. 1908 II, 1100); **acide α -méthyl- γ -phénylbutyrique** $C_6H_5CH_2CH_2CH(CH_3)COOH$, F. 67°, action de $(NH_4)_2S$ sur la phénylisobutylcétone (J. pr. Ch. [2] 80, 198).

Dérivés des acides aromatiques monobasiques.

Les dérivés de l'acide benzoïque et de ses homologues peuvent être répartis en deux groupes dont le premier comprend les combinaisons qui prennent naissance par des modifications dans le groupement carboxyle (comp. acide acétique, t. I), le deuxième renferme les produits de substitution du noyau, à l'exception des acides phénolmonocarboniques. Le premier groupe se subdivise lui-même en: A. dérivés benzoylés; B. dérivés benzényliques et dérivés de l'acide orthobenzoïque. L'étude de l'acide benzoïque et de ses dérivés est beaucoup plus développée que celle des autres acides organiques.

A. Dérivés benzoylés.

1. Ethers sels des acides aromatiques monobasiques. — On peut préparer les éthers benzoïques des phénols et des alcools de la même manière que l'on prépare les éthers acétiques; on les utilise fréquemment, aussi bien que ces derniers, à la détermination du nombre des oxhydryles alcooliques contenus dans une combinaison. On les prépare: 1. par action d'acide chlorhydrique sur une solution alcoolique d'acide benzoïque. Dans le cas des acides benzoïques substitués, on peut énoncer les règles suivantes: les acides orthosubstitués s'éthérifient beaucoup plus lentement que les acides m- et p-substitués (Z. physik. Ch. 24, 221). Dans le cas des acides diorthosubstitués, par exemple des acides mésitylénique, [2,6]-dibromo-, [2,4,6]-tribromo-, [2,4,6]-trinitrobenzoïques, l'éthérification par l'alcool chlorhydrique est, en général, d'une telle

lenteur qu'on peut considérer ces acides comme pratiquement non étherifiables par ce procédé (B. 28, 1468; 29, 1399, 2301; 33, 2026; 42, 317; C. 1901 II, 1117). On parvient cependant à les étherifier en les chauffant directement avec l'alcool sans catalyseur à 180-200° (Z. physik. Ch. 66, 273). On obtient directement les éthers de ces acides : 2. par action des alcoylhalogènes sur leurs sels d'argent ou du sulfate neutre de méthyle sur leurs sels alcalins, 3. par action du diazométhane sur leurs sels alcalins (B. 31, 501). Enfin les éthers de l'acide benzoïque prennent naissance 4. par action du chlorure de benzoyle ou de l'anhydride benzoïque sur les alcools, alcoolates, phénols et phénates. Il est souvent nécessaire, dans cette réaction, de faire agir le chlorure de benzoyle sur la solution pyridique des alcools ou des phénols (A. 301, 95) ou d'agiter leurs solutions aqueuses alcalines avec du chlorure de benzoyle (Baumann, B. 19, 3218); on obtient également par ce procédé les éthers benzoïques des polyalcools, polyoxyadéhydes, par exemple des glucoses etc. qui, dans la plupart des cas, peuvent être intégralement benzoylés (B. 22, R. 668).

Ether méthylique, E. 199°. **Ether éthylique**, E. 213°. **Ether n-propylique**, E. 229°. **Ether n-butylique**, E. 247°. **Dibenzoate de glycol**, F. 73° (B. 23, 2498). **Tribenzoate de glycérine**, F. 76° (B. 24, 779; C. 1902 I, 1224). **Tétrabenzoate d'érythrite**, F. 187°. **Hexabenzoate de mannite**, F. 124°. **Pentabenzoate de glucose**, F. 179°.

Dibenzoate de méthylène $\text{CH}_2(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$, F. 96°, action du chlorure de benzoyle à chaud sur le trioxyméthylène en présence de chlorure de zinc; il se forme comme produit intermédiaire dans cette réaction le composé $\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{OCOC}_6\text{H}_5$ (C. 1901 II, 396, 682).

Acide benzoylglycolique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}.\text{OCH}_2\text{COOH}$, larges prismes, action de l'acide nitreux sur l'acide hippurique. **Benzoate de phényle**, F. 71°, E. 314° (A. 210, 255; B. 24, 3685). **Ether benzylique**, F. 20°, E. 323° (B. 20, 647), contenu dans le baume du Pérou (A. 152, 130). Dérivés benzoylés des phénols homologues, v. p. 216, 239, 241, 244.

o-, m-, p-Toluate de méthyle $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$, E. 213°, E. 221°, F. 34° (C. 1901 II, 290).

Phénylacétate d'éthyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, E. 226°, action de l'alcool et de l'acide chlorhydrique sur le cyanure de benzyle (p. 316) (A. 296, 361). **Ether phénylique**, F. 38°, E. 180°. L'éther phénylacétique se fixe, sous l'influence de l'éthylate de sodium et d'une manière analogue à l'éther malonique, sur les cétones et les éthers-sels α,β -non saturés (B. 42, 4496). Par action du nitrate d'éthyle et de l'éthylate de potassium, il donne naissance à l'éther phénylnitroacétique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CO}_2\text{R}$, qui se dédouble facilement par élimination du groupement carboxéthyle, avec formation de phénylnitrométhane (p. 27). Avec le nitrite d'éthyle et l'éthylate de potassium, on obtient l'éther isonitrosophénylacétique $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{CO}_2\text{R}$ (B. 42, 1930). **Ether β -phénylpropionique**, E. 248°.

2. Chlorures, bromures, iodures et fluorures d'acides aromatiques, phénylacylhalogènes. — Les modes de formation de ces composés sont tout à fait analogues à ceux qui ont été décrits à propos des dérivés acycliques correspondants (v. t. I).

Chlorure de benzoyle $\text{C}_6\text{H}_5.\text{COCl}$, F. — 1°, E. 198°, isomère de la benzaldéhyde chlorée $\text{Cl}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CHO}$; c'est un liquide à odeur piquante. On l'obtient par action de P_2O_5 et d'acide chlorhydrique sur l'acide benzoïque (B. 2, 80). de chlore sur la benzaldéhyde, d'oxychlorure de phosphore sur le benzoate

de soude, de pentachlorure de phosphore sur l'acide benzoïque. On peut également préparer les chlorures correspondant aux acides benzènegarbons en condensant l'oxychlorure de carbone ou le chlorure d'oxalyde (B. 41, 3566) en présence de chlorure d'aluminium avec les carbures benzéniques ou en faisant agir l'acide oxalique anhydre sur le phénylchloroforme (A. 226, 20).

L'acide benzoïque se combine au chlorure d'antimoine en donnant naissance au composé $C_6H_5COOH.SbCl_5$, F. 71°, qui se transforme en chlorure de benzoyle sous l'action de la chaleur (B. 35, 1417).

L'histoire du chlorure de benzoyle, le premier connu des chlorures d'acides, a été exposé à propos des chlorures d'acides acycliques (v. l. I). Par la facilité avec laquelle on le prépare et par son extrême activité chimique, le chlorure de benzoyle est une des combinaisons organiques les plus utilisées en chimie organique.

Chlorure d'o-, m-, et p-tolyle, E. 212°, 220° et E.₁₀ 95°. **Chlorure de phényl-acétyle** $C_6H_5CH_2COCl$, E.₁₇ 102° (B. 20, 1389).

Bromure de benzoyle C_6H_5COBr , F. 0°, E. 218°, action du tribromure de phosphore sur l'acide benzoïque (B. 44, 2473). **Iodure de benzoyle**, F. 3°, E.₁₁ 117°, action de l'iodure de potassium (B. 3, 266) ou de l'iodure de magnésium (C. 1909 II, 1132) sur le chlorure de benzoyle. **Fluorure de benzoyle**, E. 145°, action de AgF sur le chlorure de benzoyle.

La benzoylazimide ou azoture de benzoyle, composé jouissant de propriétés analogues à celles des benzoylhalogènes, sera ultérieurement étudiée en même temps que la benzoylhydrazine.

Aux acylhalogènes se rattachent les anhydrides mixtes des acides aromatiques et des acides inorganiques.

Nitrate de benzoyle $C_6H_5COONO_2$, huile jaune clair que l'on obtient par action du chlorure de benzoyle sur le nitrate d'argent à basse température. Par action de la chaleur, il se dédouble en oxydes d'azote et anhydride benzoïque; l'eau le décompose en acide benzoïque et acide nitrique. Il se comporte vis-à-vis des combinaisons organiques comme un agent de nitration (B. 39, 3798).

Nitrite de benzoyle C_6H_5COONO , huile instable, action du chlorure de nitrosyle sur le benzoate d'argent (C. 1904 II, 511).

Anhydride mixte borobenzoïque $(C_6H_5COO)_2B$, F. 145°; on l'obtient en chauffant l'acide benzoïque avec l'anhydride mixte acétoborique (B. 36, 2224).

Anhydride mixte arsénobenzoïque $(C_6H_5COO)_2As$, F. 155°, fusion de l'acide benzoïque avec l'anhydride mixte acétoarsénique (C. 1906 I, 21).

3. Anhydrides d'acides. — **Anhydride benzoïque** $(C_6H_5CO)_2O$, F. 42°, E. 360°; on l'obtient 1. par action du chlorure de benzoyle sur le benzoate d'argent ou de soude; 2. en chauffant le chlorure de benzoyle ou le phénylchloroforme avec l'acide oxalique anhydre; 3. par action du chlorure de benzoyle sur le nitrate de plomb (B. 17, 1282) ou le nitrite de sodium (B. 24, R. 371); enfin 4. par action de l'acide sulfurique concentré sur le phénylchloroforme (B. 12, 1495). Les anhydrides mixtes s'obtiennent par action des anhydrides ou des chlorures d'acides sur l'acide benzoïque en présence de pyridine ou de quino- léine (C. 1901 I, 347; B. 42, 3483): l'anhydride mixte acétobenzoïque $C_6H_5.COOCOCH_3$, F. 10°, E.₁₇ 125-140°, se décompose sous l'action de la chaleur en anhydrides acétique et benzoïque. L'anhydride mixte benzocarbone $(C_6H_5COO)_2CO$,

huile, action de COCl_2 sur l'acide benzoïque en présence de pyridine; il se décompose déjà à température ordinaire en perdant CO_2 .

Anhydrides o- et p-toluique, F. 37° et 95°. **Anhydride phénylacétique** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}$)₂O, F. 72° (B. 20, 1391).

4. Peroxydes d'acides. — **Peroxyde de benzoyle** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$)₂O₂, F. 110°, détone sous l'action de la chaleur. On l'obtient par action du peroxyde de baryum sur le chlorure de benzoyle ou par action d'eau oxygénée, en présence de soude caustique, sur le chlorure de benzoyle (B. 27, 1514; 29, 1727; 30, 2003; 33, 1043). Lorsqu'on décompose une solution étherée de peroxyde de benzoyle par l'alcoolate de sodium, on obtient, à côté d'éther benzoïque, le sel de sodium du peroxyde d'hydrure de benzoyle: $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{NaOC}_2\text{H}_5} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$; ce dernier composé se transforme, déjà sous l'action de l'acide carbonique, en peroxyde d'hydrure de benzoyle:

Peroxyde d'hydrure de benzoyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}$, F. 41-43° (v. ci-dessus), composé très analogue à l'eau oxygénée. La benzaldéhyde réagit immédiatement sur le peroxyde d'hydrure de benzoyle en conduisant à deux molécules d'acide benzoïque. Il prend aussi vraisemblablement naissance dans une première phase de la réaction, par oxydation spontanée de la benzaldéhyde à l'air (p. 283); un mélange de benzaldéhyde et d'anhydride acétique soumis à l'action de l'oxygène atmosphérique se transforme en **peroxyde de benzoylacétyle** $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOCOCH}_3$, F. 38°, par acétylation du peroxyde d'hydrure de benzoyle intermédiairement formé (B. 33, 1569; C. 1902 I, 930).

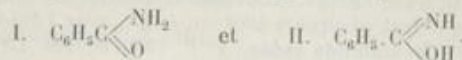
5. Thioacides et dithioacides (v. t. I). — **Acide thiobenzoïque** $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSH}$, F. 24°; il se forme par action du chlorure de benzoyle sur le sulfure de potassium alcoolique ou, à côté de triphénylcarbinol, par fixation de COS sur le bromure de phénylmagnésium (B. 35, 1010). **Acide thio-p-toluique** $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COSH}$, F. 44°. **Sulfure de benzoyle**, *sulfoanhydride thiobenzoïque* ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$)₂S, F. 48°, action de 2 molécules de chlorure de benzoyle sur 1 molécule de sulfure de sodium (B. 40, 2862). **Disulfure de benzoyle** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$)₂S₂, F. 130°; on l'obtient par oxydation au contact de l'air de l'acide thiobenzoïque en milieu étheré (A. 115, 27), ou par oxydation de ses sels à l'aide de ferriocyanure de potassium (B. 40, 2862). Thiobenzamides et thioanilides (v. p. 319).

Acide dithiobenzoïque, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSSH}$, huile lourde violet rouge, instable, que l'on obtient par action du sulfure de potassium alcoolique sur le phénylchloroforme (A. 140, 240), par action de CS_2 sur le bromure de phénylmagnésium (B. 39, 3219), ou par action du bisulfure d'hydrogène et du chlorure de zinc sur la benzaldéhyde (C. 1509 H, 1780). Éther méthylique, E. 22 155°, éther éthylique, E. 19 167°, huiles d'un rouge éclatant. **Sel de plomb**, feuillets rouge pourpre, F. 204,5°. Les solutions des sels alcalins fournissent, par oxydation à l'aide d'iode, le **disulfure de thiobenzoyle** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}$)₂S₂, F. 117°, aiguilles rouge foncé. **Acide dithiophénylacétique**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CSSH}$, huile jaune rouge, action de CS_2 sur le chlorure de benzylmagnésium. Sel de plomb, F. 149°, aiguilles jaune d'or. **Disulfure de phénylthioacétyle** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CS}$)₂S₂, F. 78° (B. 39, 3227).

p-Tolylbenzoylsulfone $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}\cdot\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, condensation du chlorure de benzoyle avec le toluènesulfinate de sodium; elle fournit un hydrate, F. 80° (C. 1899 H, 719).

6. Amides. — Les modes de formation généraux de ces composés ainsi que leurs propriétés chimiques ont été indiqués à propos des amides de la série acyclique; on peut attribuer aux amides deux formules de consti-

tution différentes; pour la benzamide, par exemple :



De la deuxième formule dérivent les imidoéthers (v. sel d'argent de la benzamide). Aux méthodes de préparation ou de formation indiquées pour les amidés acycliques vient s'ajouter, dans le cas des amidés des acides benzénecarboïques, la condensation des carbures aromatiques avec les chlorures d'urée en présence de chlorure d'aluminium (v. p. 300).

Benzamide $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$, F. 130°, E. 288°; elle se form. 1. par action de l'ammoniac gazeux ou dissous ou du carbonate d'ammoniaque sur le chlorure de benzoyle (v. tribenzamide); 2. par action de l'ammoniaque sur l'éther benzoïque; 3. par action du sulfocyanate d'ammonium sur l'acide benzoïque à 170° (A. 244, 50); 4. par saponification du benzonitrile à l'aide de la quantité calculée de potasse alcoolique (C. 1900 I, 257); 5. par condensation du chlorure d'urée avec le benzène en présence de AlCl_3 (A. 244, 50). Elle est très soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

Benzamide sodée $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNa}$ ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{ONa}$, action du sodium métallique sur la benzamide en milieu benzénique; elle se combine aux éthers sels à chaud avec formation de diacylimides mixtes (B. 23, 3038; C. 1900 II, 190; 1903 I, 157). **Dérivé argentique** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.NHAg}$ ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{OAg}$, action de nitrate d'argent et de la quantité calculée de soude caustique sur une solution aqueuse de benzamide. Poudre cristalline blanche. Elle se combine à l'iode d'éthyle en donnant naissance à l'éther oxyde benzimidéthyle (p. 319) (B. 23, 1550).

Dibenzamide $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{NH}$, F. 148°, action de l'acide sulfurique fumant sur le benzonitrile ou condensation du chlorure de benzoyle avec le benzonitrile en présence de chlorure d'aluminium. Par distillation sous une pression de 15 millimètres, elle se dédouble en benzonitrile et acide benzoïque (B. 21, 2389). **Dibenzamide sodée** $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{NNa}$, poudre blanche brillante, action du sodium sur la dibenzamide en milieu xylénique.

Tribenzamide $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_3\text{N}$, F. 202°, action du chlorure de benzoyle sur la dibenzamide sodée en milieu éthéré; on l'obtient aussi à côté de benzamide et de dibenzamide, par action du carbonate d'ammonium sur le chlorure de benzoyle (B. 25, 3120).

Benzoylchloramide $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCl}$, F. 113°. **Benzoylbromamide**, F. 170° (décomp.).

N-Chlorodibenzamide $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{NCl}$, F. 89° (C. 1902 II, 359).

Méthyl- et diméthylbenzamide $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, F. 78° et 41°. **N-Méthylolbenzamide** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH.CH}_2\text{OH}$, F. 106°; on l'obtient par condensation de la benzaldéhyde avec la formaldéhyde en présence des agents de condensation alcalins; elle se dédouble sous l'action de la chaleur, directement ou en solution aqueuse, en ses deux composants. L'acide chromique l'oxyde en **formylbenzamide** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCHO}$, F. 120°, qui, par action de la phénylhydrazine, conduit au 2,5-diphényltriazoïl (v. ce nom) (A. 343, 223). **Benzoylbenzylamine** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.NH.CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, F. 105° (B. 26, 2273).

Benzanilide, phénylbenzamide $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.NHC}_6\text{H}_5$, F. 160°; on l'obtient par action du chlorure de benzoyle sur l'aniline, de l'isocyanate de phényle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium (p. 300), en chauffant la benz-

amide avec le bromobenzène et le cuivre (B. 39, 1692) ou la benzophénone-oxime ($C_6H_5)_2C:N.OH$ avec l'acide sulfurique concentré, le chlorure d'acétyle ou l'acide acétique chlorhydrique à 100° ou, enfin, avec l'acide acétique seul à 180° (B. 20, 2581). **Benzanilide sodée**, v. C. 1900 II, 190. La benzanilide se transforme, par ébullition en présence de soufre, en *benzénylaminothiophénol* ou *μ-phénylbenzothiazol* (p. 234). o-, m-, p-N-**Benzoyltoluidine** $C_6H_5CONH.C_6H_4CH_3$, F. 131°, 125° et 158°.

Diphénylbenzamide $C_6H_5CO.N(C_6H_5)_2$, F. 177°, action du chlorure de benzoyle sur la diphénylamine ou, à partir du chlorure de diphénylurée : 1. par condensation avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium (B. 20, 2119), 2. en le chauffant avec l'acide benzoïque en solution dans la pyridine (B. 41, 636).

Méthylènedibenzamide, *hipparaffine* $CH_2(NH.CO.C_6H_5)_2$, F. 221°; on l'obtient par oxydation de l'acide hippurique à l'aide de PbO_2 et de SO_3H_2 ou NO_2H étendus, à partir de la formaldéhyde par action de benzonitrile puis d'acide chlorhydrique (B. 25, 311) ou par action de l'acide sulfurique étendu à l'ébullition sur un mélange de benzamide et de formaldéhyde (A. 343, 226). **Ethylène-dibenzamide** $CH_2CH(NHCOC_6H_5)_2$, F. 204° (B. 7, 159); **éthylène-dibenzamide** $C_6H_5CO.NH.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_5$, F. 249°; elle fournit par action directe de la chaleur ou en présence d'acide chlorhydrique l'éthylène-benzénylamidine, par élimination d'acide benzoïque (B. 21, 2334).

Isocyanate de benzoyle, *carbonylbenzamide* $C_6H_5CON:CO$, F. 26°, E. 10, 88°, action du chlorure de benzoyle sur le cyanate d'argent; il donne naissance, par action de l'eau, à la dibenzoylurée, par action d'alcool, à la benzoyluréthane $C_6H_5CONH.CO_2C_2H_5$, F. 111° (B. 36, 3218).

Acide hippurique, *benzoyl-glycocolle* $C_6H_5CO.NH.CH_2CO_2H$, F. 187°; il se trouve en quantité appréciable dans l'urine des herbivores, en particulier de vache et de cheval (ἵππος, cheval, οἶσος, urine) et, en moindre quantité, dans l'urine humaine. L'acide benzoïque, l'acide cinnamique, le toluène se transforment dans l'organisme animal en acide hippurique. Il se forme 1. par combinaison de l'acide monochloracétique avec la benzamide. 2. par action du chlorure de benzoyle sur le glycocolate d'argent (B. 15, 2740); 3. par action du chlorure de benzoyle sur le glycocolle en présence de soude caustique (B. 19, R. 307); 4. en chauffant le glycocolle avec l'anhydride benzoïque (B. 17, 1662).

Historique. — En 1829, Liebig reconnut dans l'acide hippurique une combinaison différente de l'acide benzoïque et lui donna le nom d'acide hippurique pour rappeler son origine. En 1839, Liebig établit sa constitution. En 1846, Dessaignes parvint à dédoubler l'acide hippurique par action des alcalis ou des acides forts à l'ébullition, en glycocolle et acide benzoïque (J. pr. Ch. [1] 37, 244). Strecker transforma, en 1848, l'acide hippurique en acide benzoyl-glycolique (A. 68, 54) et, en 1853, Dessaignes en réalisa la synthèse par action du chlorure de benzoyle sur le glycocolate de zinc (A. 87, 325).

L'acide hippurique cristallise en prismes rhombiques, se dissout dans 600 parties d'eau froide, facilement dans l'eau chaude et l'alcool. Par action prolongée de la soude caustique à l'ébullition et plus rapidement sous l'influence des acides minéraux, il se dédouble en glycocolle et acide benzoïque.

Autres transformations de l'acide hippurique, v. *hipparaffine* (v. plus haut).

acide benzoylglycolique (p. 308). L'acide hippurique se condense avec la benzaldéhyde, l'acétate de sodium et l'anhydride acétique en donnant naissance à l'anhydride benzoylaminocinnamique $C_6H_5CH:C \begin{matrix} N=CC_6H_5 \\ CO-O \end{matrix}$ (A. 337, 265).

Sel d'argent $C_6H_5NO_2Ag$. Ether éthylique, F. 60° (J. pr. Ch. [2] 15, 247); il se transforme, par action de PCl_5 (2 mol.), en hippuroflavine $C_{18}H_{10}O_3N_2$, cristaux jaune citron (B. 21, 3324; 26, 2324; A. 312, 84), par condensation avec la benzaldéhyde en présence d'acétate de sodium, en éther benzoylaminocinnamique (A. 275, 12). L'éther phénylique, F. 104°, fournit par action de $POCl_3$ à l'ébullition, l'éther phénylique de l'anhydrohippurate de phényle, F. 42° (B. 26, 2641). L'hippurate d'éthyle se condense avec l'éther formique, en présence d'éthylate de sodium, en donnant naissance à l'éther formylhippurique $C_6H_5CO.NH.CH(CHO)CO_2C_2H_5$, que l'amalgame de sodium réduit en éther benzoylsérique $C_6H_5CO.NH.CH(CH_2OH)CO_2C_2H_5$, F. 80°. Ce dernier composé se dédouble, sous l'action de l'acide sulfurique, en acide benzoïque et *i*-sérine; par action de P_2S_5 , il se transforme en éther benzoylcystéique $C_6H_5CONH.CH(CH_2SH)CO_2C_2H_5$, F. 185°, à partir duquel on peut obtenir, par saponification à l'aide d'acide chlorhydrique concentré, l'*i*-cystéine ou son produit d'oxydation: l'*i*-cystine (comp. t. I, et A. 337, 236).

Nitrile hippurique $C_6H_5CONHCH_2CN$, F. 144°, action du chlorure de benzoyle sur l'aminoacétonitrile en présence de soude caustique (B. 36, 1646). Hippurylhydrazine $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NH.NH_2$, F. 162°, action de l'hydrazine sur l'hippurate d'éthyle, comp. hippurylphénylbuzylène (p. 189) et hippurazide (p. 314) (B. 29, R. 181).

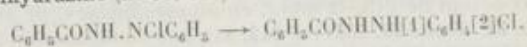
Benzoylalanine $C_6H_5CONH.CH(CH_3)COOH$, F. 166° et acide benzoyl- α -aminoisobutyrique $C_6H_5CONH.C(CH_3)_2COOH$, F. 198°; ces composés se transforment facilement lorsqu'on les chauffe avec l'anhydride acétique, en anhydrides lactoniques:

anhydride benzoylalanique $C_6H_5C \begin{matrix} N- \\ O-CO \end{matrix} > CH(CH_3)$, F. 39°, et anhydride benzoyl- α -aminoisobutyrique $C_6H_5C \begin{matrix} N- \\ O-CO \end{matrix} > C(CH_3)_2$, F. 34° (comp. acides acylanthraniliques de constitution analogue). La chaîne lactonique s'ouvre sous l'action de l'ammoniac, de l'aniline et de l'acide chlorhydrique en donnant naissance aux amides, anilides et chlorures des benzoylaminoacides correspondants. Ils se combinent, d'une manière analogue, aux α -aminoacides en donnant naissance à des N-benzoyldipeptides, par exemple benzoylalanylglycocolle $C_6H_5CONH.CH(CH_3)CONHCH_2COOH$, benzoylalanylalanine $C_6H_5CONH.CH(CH_3)CONH.CH(CH_3)COOH$ etc. (J. pr. Ch. [2] 81, 49, 473).

Acide benzoylaspartique, v. B. 43, 661.

7. Hydrazides. — Benzoylhydrazine $C_6H_5CONHNH_2$, F. 112°, action de l'hydrate d'hydrazine sur l'éther benzoïque ou action de la chaleur sur le benzoate d'hydrazine (B. 35, 3240); en solution alcaline, la benzoylhydrazine subit une réduction spontanée en conduisant d'abord à la benzylidènebenzoylhydrazine $C_6H_5CONHN:CHC_6H_5$ (v. plus loin) puis à la benzylidène-azine (p. 286) (B. 33, 2361). L'hydrazine, en présence d'un excès d'éther benzoïque, donne naissance à la dibenzoylhydrazine sym. $(C_6H_5CO.NH)_2$, F. 238°, que l'on obtient également par action du chlorure de benzoyle sur les solutions alcalines d'hydrazine (C. 1899 I, 1240). Sous l'influence de la potasse alcoolique à l'ébullition, elle fournit un sel de potassium $(C_6H_5CO)_2N_2HK$; le sel d'argent correspondant, traité par l'iode, conduit à l'azodibenzoyle $(C_6H_5CO)_2N_2$, F. 118° (B. 33, 1769). Tri- et tétrabenzoylhydrazine, F. 206° et 238°; on les obtient par benzoylation plus profonde de la dibenzoylhydrazine (C. 1904 II, 97).

s-Benzoylphénylhydrazine, F. 168° (B. 19, 1203); elle se transforme par oxydation à l'aide d'oxyde de mercure ou d'acide nitreux en benzoylazobenzène $C_6H_5CON_2C_6H_5$, prismes rouges, F. 80° (C. 1909 II, 804); ce dernier composé fournit avec HCl un produit d'addition qui se transpose en *o*-chlorophénylbenzoylhydrazine (B. 30, 319):



as-Benzoylphénylhydrazine, F. 70° (B. 26, 945, R. 816). Dibenzoylphénylhydrazine $C_6H_5.CO.N(C_6H_5).NHCOC_6H_5$, F. 177°. Benzylidènebenzoylhydrazine $C_6H_5.CO.NHN:CHC_6H_5$, F. 203°, condensation de la benzaldéhyde avec la benzoylhydrazine ou du chlorure de benzoyle avec la benzylidène-azine (p. 286) (C. 1900 I, 334):

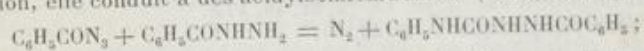
Le sel d'argent correspondant $C_6H_5CONAgN:CHC_6H_5$, traité par l'iode, se transforme en diphénylfurodiazol $C_6H_5C \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown O \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown N \\ \diagup C_6H_5 \end{matrix}$, et par action de chlorure de benzoyle en diphénylbenzoyldihydrofurodiazol $C_6H_5C \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown O \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown N \\ \diagup C_6H_5 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown O \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown N \\ \diagup C_6H_5 \end{matrix}$ (J. pr. Ch. [2] 70, 393).

Hydrazide phénylacétique, phénylacéthylhydrazide, F. 116°. Hydrazide hydrocinnamique, F. 103°.

8. Acylazides. — Benzoylazide, benzazide, azoture de benzoyle $C_6H_5CON \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix}$,

F. 29°; on l'obtient par action de nitrite de sodium et d'acide acétique sur la benzoylhydrazine (B. 23, 3023). Elle possède une odeur rappelant celle du chlorure de benzoyle, est partiellement entraînable sans décomposition par la vapeur d'eau et détone faiblement sous l'influence de la chaleur. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, assez soluble dans l'alcool. Elle possède une réaction neutre. Sous l'influence des alcalis à l'ébullition, elle se dédouble en azoture de potassium et acide benzoïque (B. 23, 3029). Lorsqu'on soumet sa solution benzénique à l'action de la chaleur, elle se dédouble intégralement en N_2 et isocyanate de phényle: $C_6H_5CON \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix} \rightarrow [C_6H_5CON <] \rightarrow C_6H_5N:C:O$

(B. 42, 2339). Chauffée avec l'alcool et l'eau, elle perd de l'azote en fournissant les produits de transformation de l'isocyanate de phényle: phényluréthane $C_6H_5NH.COOC_6H_5$ et carbanilide $CO(NHC_6H_5)_2$; par action des hydrazides à l'ébullition, elle conduit à des acylsemicarbazides (B. 29, R. 981):



le brome fournit un produit d'addition bromé de l'isocyanate de phényle (J. pr. Ch. [2] 52, 215). Les benzoylazides substitués donnent lieu à une réaction analogue: *o*-, *m*-, *p*-Nitrobenzazide, F. 36°, 68°, 69° et *p*-bromobenzazide, F. 46° (J. pr. Ch. [2] 58, 190). Phénylacétazide $C_6H_5CH_2CON_3$ et azide hydrocinnamique $C_6H_5CH_2CON_3$; ces deux composés fournissent, par action de l'alcool, les uréthanes de la benzylamine et de la phényléthylamine (J. pr. Ch. [2] 64, 297).

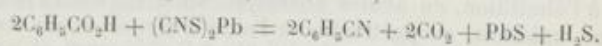
On peut également obtenir les azides par action des sels de diazobenzène sur les hydrazides d'acides.

Hippurazide $C_6H_5.CO.NH.CH_2CO.N_3$, F. 98°, action du nitrite de sodium et de l'acide acétique sur l'hippurylhydrazine; elle se décompose par action des acides minéraux, des alcalis, de l'ammoniac et des amines avec élimination d'acide azothydrique; par ébullition avec les alcools et avec l'eau, elle conduit, par

élimination de N_2 , aux hippényluréthanes $C_6H_5CONHCH_2NHCOOR$ et dihippénylurée $(C_6H_5CONHCH_2NH)_2CO$ (B. 29, R. 183). Par action de l'hippurazide sur le glyco-collé, la glycylglycine, l'alanine (v. t. I), etc..., on obtient les dérivés benzoylés de di- et polypeptides tels que $C_6H_5CONHCH_2CONHCH_2COOH$, $C_6H_5CONHCH_2CONHCH_2CONHCH_2CONHCH_2COOH$, $C_6H_5CONHCH_2CONHCH_2CONHCH_2CONHCH_2CONHCH_2CONHCH_2COOH$ (J. pr. Ch. [2] 70, 57).

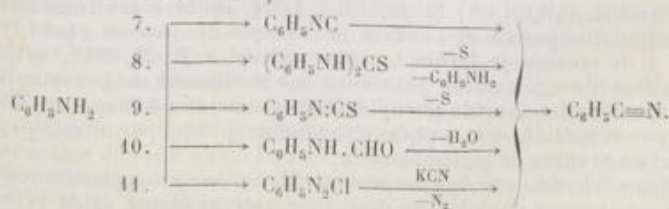
9. Nitriles des acides monobasiques.

Les nitriles des acides monobasiques se relient aux principales séries de combinaisons aromatiques par un très grand nombre de réactions. Ils se forment comme les nitriles acycliques 1. à partir des sels d'ammonium correspondants, 2. par déshydratation à l'aide de P_2O_5 , PCl_5 et $SOCl_2$ des amides correspondantes (B. 26, R. 401); 3. par action du brome et des alcalis caustiques sur les phénylcoylamines primaires; 4. par action du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique sur les aldoximes. A ces méthodes, identiques à celles de la série acyclique, s'ajoute la suivante: 5. Distillation des acides monobasiques avec le sulfocyanate de potassium ou mieux de plomb (B. 17, 1766):



Méthodes synthétiques. — 6. On ne parvient qu'exceptionnellement à substituer directement les halogènes des dérivés halogénés du benzène par le groupement CN; on réalise cette réaction en faisant passer des vapeurs de chloro- ou de bromobenzène sur du cyanure de potassium fortement chauffé ou en chauffant l'iodobenzène avec le cyanure d'argent à 200°. Par contre, les chlorures de phénylcoyle, par exemple $C_6H_5CH_2Cl$ se combinent, aussi facilement que les alcoylhalogènes, au cyanure de potassium en conduisant aux nitriles des acides phénylparaffinecarboniques.

Les nitriles se relient, d'autre part, aux anilines, aux acides sulfoniques et aux phénols. C'est ainsi que l'on obtient à partir de l'aniline les différents composés suivants qui se transforment en nitriles correspondants: 7. la phénylcarbylamine, par action de la chaleur; 8. la diphenylsulfo-urée, par action du zinc à chaud; 9. le phénylsénevol, par désulfuration à l'aide de Cu; 10. la formanilide, par distillation avec l'acide chlorhydrique concentré ou sur la poudre de zinc (B. 17, 73); 11. le chlorure de diazobenzène, par action du cyanure de potassium en présence de sulfate de cuivre:



Importance théorique de la réaction 11, v. p. 43.

12. On chauffe les sels alcalins des acides benzènesulfoniques avec KCN.
 13. Distillation des phosphates de phényle avec le cyanure de potassium.
 14. Les nitriles des acides alcoylphénylacétiques prennent naissance par condensation des alcoylhalogènes avec le cyanure de benzyle sodé $C_6H_5 \cdot CHNa \cdot CN + IC_2H_5 = C_6H_5CH(C_2H_5)CN$ (v. plus loin).

15. On parvient à réaliser la substitution directe des atomes d'hydrogène du noyau benzénique par le groupement CN : a) en dirigeant un courant de cyanogène dans les carbures bouillants tenant en suspension du chlorure d'aluminium (B. 29, R. 185); b) par action du fulminate de mercure $C:NOHg$ sur le benzène en présence de $AlCl_3$ anhydre, on obtient ainsi le benzonitrile (80 p. 100) tandis que $AlCl_3$ hydraté conduit, dans les mêmes conditions, à la benzaldoxime (B. 36, 10). Action des chlorure et bromure de cyanogène sur les carbures benzéniques en présence de chlorure d'aluminium, v. B. 33, 1032).

Propriétés physiques et chimiques. — Les nitriles aromatiques sont des liquides indifférents, à odeur agréable, ou bien des solides fondant à basse température. Parmi leurs nombreuses réactions, nous citerons, en particulier, leur transformation, sous l'influence des alcalis ou des acides minéraux à l'ébullition, en acides correspondants et, sous l'influence de l'hydrogène naissant, en particulier à l'aide d'alcool et de sodium, en amines primaires. Ils fixent l'acide iodhydrique en fournissant des *iodures d'amides*, les alcools, en présence d'acide chlorhydrique, en fournissant des *imidoéthers*, l'ammoniaque et les amines phénoliques en conduisant à des *amidines*, l'hydroxylamine en donnant naissance aux *amidoximes*.

Benzonitrile, cyanure de phényle $C_6H_5 \cdot CN$, E. 191°, D₄ 1,023, isomère de la phénylcarbylamine (p. 111). On le prépare généralement par la méthode 5 à partir de l'acide benzoïque ou par la méthode 12 à partir du benzènesulfonate de potassium. Huile à odeur d'amandes amères. Dissous dans l'acide sulfurique fumant ou traité à l'ébullition par le sodium ou, enfin, soumis à l'action d'autres agents de condensation, le benzonitrile se polymérise en *cyaphénine* (v. ce nom) $C_3N_3(C_6H_5)_3$. La nitration du benzonitrile conduit presque exclusivement au m-nitrobenzonitrile (p. 85).

Alcoylbenzonitriles : o-, m-, p-**Tolunitrile**, cyanotoluènes $CH_3C_6H_4 \cdot CN$, E. 203°, 213° et 248° (F. 29°). p-**Xylonitrile**, E. 231° (B. 18, 1712). [1,3]-**Xylo-4-nitrile**, F. 24°, E. 222° (B. 21, 3082). **Cumunitrile** $(CH_3)_2CH[4]C_6H_4[1]CN$, E. 244°.

Nitriles des acides phénylparaffinocarboxyliques. — **Cyanure de benzyle**, *phénylacétonitrile* $C_6H_5CH_2 \cdot CN$, E. 232°, D₁₈ 1,014, isomère des trois tolunitriles. Extraction du cyanure de benzyle de l'essence de cresson d'Inde *Tropaeolum majus* et de cresson de jardin *Lepidium sativum*, v. B. 32, 2335. On le prépare par action du cyanure de potassium sur le chlorure de benzyle. Il fournit, par saponification, l'acide phénylacétique ou acide α -toluïque (p. 305) et conduit, par réduction, à la β -phényléthylamine (p. 273), par nitration, principalement au cyanure de p-nitrobenzyle.

L'atome d'hydrogène du groupement CH_2 uni aux groupements négatifs C_6H_5 et CN est, comme dans le cas de l'éther acétylacétique et de l'éther malonique, facilement substituable. L'éthylate de sodium, par exemple, réagit en

fournissant le dérivé sodé correspondant qui se combine aux alcoylhalogènes en donnant naissance aux cyanures d'alcoylbenzyle (v. modes de formation 14, p. 316) (B. 21, 1291, R. 197; 22, 1238; 23, 2070).

Le cyanure de benzyle, traité par l'éthylate de sodium et l'acide nitreux, se transforme en *cyanure d'isonitrosobenzyle* $C_6H_5C(:NOH)CN$, l'éthylate de sodium et le nitrate d'éthyle le transforment en *cyanure d'isonitrobenzyle* $C_6H_5C(:NOOH)CN$, l'éthylate de sodium et la benzaldéhyde en nitrile α -phénylcinnamique $C_6H_5C(CN):CH.C_6H_5$ (B. 22, R. 199). Le benzonitrile se fixe sur les éthers et les cétones α, β -non saturés de la même manière que l'éther malonique sodé.

Cyanures de méthylbenzyle, o-, m-, p-tolylacétonitriles $CH_3.C_6H_4.CH_2CN$, E. 244°, 241°, 243° (F. 18°) (B. 18, 1281; 21, 1331).

β -Phénylpropionitrile, nitrile hydrocinnamique $C_6H_5CH_2CH_2CN$, E. 261° (corr.); on l'extrait de l'huile essentielle de cresson de fontaine *Nasturtium officinale*.

α -Phénylpropionitrile, nitrile hydratropique $C_6H_5CH(CH_3)CN$, E. 231° (A. 250, 123, 137).

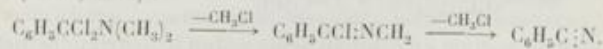
B. Dérivés benzénylés.

En dehors des nitriles aromatiques, les différentes classes de composés 10 à 31 (p. 328) appartiennent aux dérivés benzénylés.

10. Chlorures, bromures, iodures d'amides. 11. Chlorures d'imides.
12. Chlorures de phénylhydrazimides.

Chlorure de benzamide $C_6H_5CCl_2NH_2$ (?); on l'obtient en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution éthérée de benzonitrile (B. 10, 1891); il constitue vraisemblablement le premier produit d'action de PCl_5 sur la benzamide et, dans les conditions mêmes de sa formation, d'une part, se dédouble en benzonitrile et HCl , d'autre part, se combine à $POCl_3$ mis en liberté en fournissant des combinaisons phosphorées telles que $C_6H_5CCl_2NHPOCl_2$ et $C_6H_5CCl_2NPOCl_2$ (C. 1909 II, 814). **Bromure de benzamide** $C_6H_5CBr_2NH_2$, F. 70° (A. 149, 307). **Iodure de benzamide** $C_6H_5CI_2NH_2$, F. 140° (décomp.) (B. 25, 2536); on l'obtient en ajoutant du benzonitrile dans une solution aqueuse concentrée d'acide iodhydrique.

Chlorure de diméthylbenzamide $C_6H_5CCl_2N(CH_3)_2$, F. 36°, action de $COCl_2$ ou de PCl_5 sur l'amide correspondante. Sous l'influence de la chaleur, les chlorures de dialcoylbenzamide perdent soit une, soit deux molécules de chlorure alcoolique en se transformant en chlorures d'alcoylbenzimidés ou en benzonitrile qui se polymérise lui-même partiellement en se transformant en *cyaphénine* (B. 37, 2812):



Emploi de cette réaction au dédoublement des bases secondaires cycliques, v. plus loin pipéridine.

Chloroiodure de benzanilide $C_6H_5CCH.NHC_6H_5$, F. 106° (décomp.), action de HI sur le chlorure de phénylbenzamide (C. 1905 I, 442). **Chlorure de méthylbenzamide** $C_6H_5CClNCH_3$, action de PCl_5 sur la méthylbenzamide.

Chlorure de N-phénylbenzamide $C_6H_5CClNC_6H_5$, F. 40°, E. 310°; il se forme par action de PCl_5 sur la benzanilide (Wallach, A. 184, 79) et sur la benzophénone-oxime $(C_6H_5)_2C:N.OH$ et par migration intramoléculaire du chlorure $(C_6H_5)_2C:NCl$. Par action de l'eau ou de l'alcool, il se dédouble en acide chlorhydrique et benzanilide. Par action de l'azoture de sodium, on obtient le *diphényltétrazol* (v. ce nom). Autres transformations du chlorure de N-phénylbenzamide,

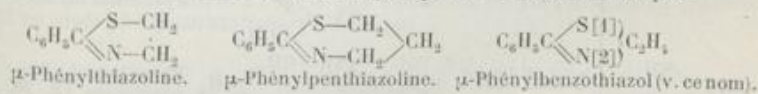
chlorhydrates. L'éther éthylique s'obtient également par action de l'iode d'éthyle sur la benzamide argentique (p. 311). D'une manière analogue, l'iode d'éthyle réagit sur la dibenzamide argentique en conduisant au *N*-benzoylbenzimidioéther-éthylique $C_6H_5C(NCOC_6H_5)OC_2H_5$, F. 65° (C. 4898 I, 569). *N*-Méthylbenzimidioéther-méthyllique $C_6H_5C(NCH_3)OCH_3$, E. 12 94°.

14. Thioamides des acides aromatiques. — Thiobenzamide $C_6H_5.CSNH_2$ ou $C_6H_5C(SH)NH$, F. 116°; elle prend naissance lorsqu'on dirige un courant d' H_2S dans une solution alcoolique de benzonitrile additionnée d'ammoniaque (B. 23, 158) et par action du soufre à 180° sur la benzylamine (A. 259, 304). Le zinc et l'acide chlorhydrique la transforment en benzylamine (p. 272), l'iode en *dibenzénylazosulfure* (v. ce nom) $C_6H_5C \begin{matrix} N-S \\ N=C.C_6H_5 \end{matrix}$ (B. 25, 1588), le bromure d'éthylène en *μ-phénylthiazoline* (v. plus loin), le bromure de triméthylène en *μ-phénylpenthiazoline* (v. imidothioéther), l'éthylène-diamine en *benzényléthylènediamine* (v. ce nom) $C_6H_5.C \begin{matrix} NH-CH_2 \\ N-CH_2 \end{matrix}$ (B. 25, 2134). **Méthylthiobenzamide** $C_6H_5.CSNHCH_3$, F. 79°, action du bromure de phénylmagnésium sur le méthylsènevol (B. 37, 877).

Thiobenzanilide $C_6H_5.CSNH.C_6H_5$, F. 98°, tables jaunes ou prismes. Elle se forme : 1. par action de H_2S sur la benzénylphénylamidine à 100°; 2. à côté d'acide sulfocyanhydrique par action de CS_2 sur la benzénylphénylamidine à 110° (A. 192, 29); 3. par action de H_2S sur le chlorure de benzanilide; 4. par action de P_2S_5 sur la benzamide; 5. par condensation du benzène avec le phénylsènevol en présence de chlorure d'aluminium (B. 25, 3525; J. pr. Ch. [2] 59, 572); 6. par action du bromure de phénylmagnésium sur le phénylsènevol (p. 193) (B. 36, 587). Par action de la chaleur et par oxydation, la thiobenzanilide se transforme en benzénylaminothiophénol (p. 274).

Sélénobenzamide $C_6H_5.CSeNH_2$, F. 102°, aiguilles dorées brillantes; on l'obtient par action de SeH_2 sur le benzonitrile. L'iode l'oxyde en *dibenzénylazosélenime* $C_6H_5C \begin{matrix} N-Se \\ N=C.C_6H_5 \end{matrix}$ (B. 37, 2250).

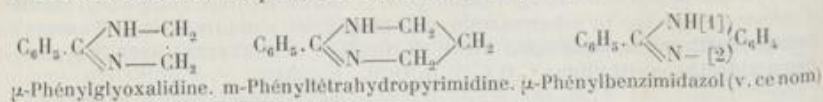
15. Imidothioéthers des acides aromatiques. — On les obtient, sous forme de leurs chlorhydrates, par action des mercaptans et de l'acide chlorhydrique sur les nitriles (v. imidoéthers). Les combinaisons suivantes peuvent être envisagées comme des imidothioéthers cycliques de l'acide benzoïque :



Ether benzimidiothioéthylique $C_6H_5.C(NH)S.C_2H_5$, liquide huileux qui se décompose facilement en benzonitrile et mercaptan (A. 197, 348). Les sels de Na des acides xanthogéniques, chauffés en milieu benzénique avec les chlorures de benzalcoylimides (p. 317), conduisent à des composés fortement colorés en rouge : les imidoxanthides. *N*-Phénylbenzimidio-éthylxanthide $C_6H_5C(NC_6H_5)SCSOC_2H_5$, F. 98°, prismes rouge grenat (B. 35, 2470). **Ether benzimidiothio-phénylique** $C_6H_5C(NH)SC_6H_5$, F. 48° (B. 36, 3465).

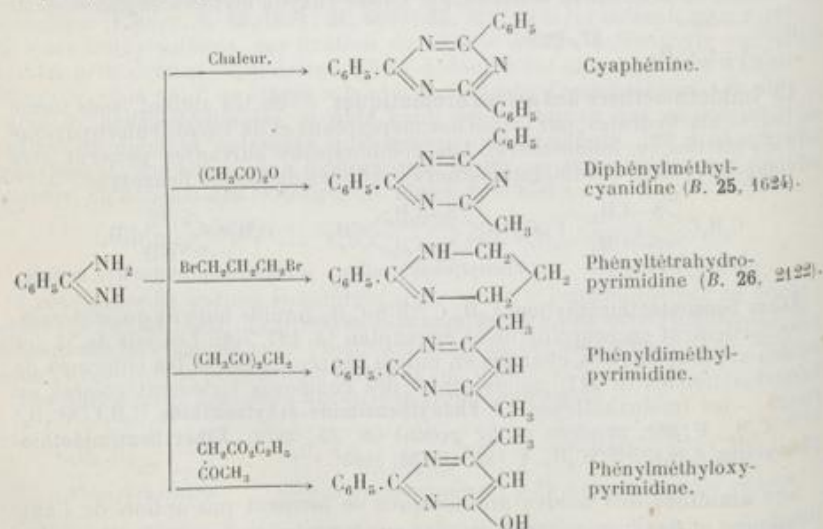
Les amidines des acides aromatiques se forment par action de l'ammoniaque et des bases ammoniacales sur les nitriles, les imidoéthers, les chlorures d'imides et les thioamides. Aux imidoéthers cycliques et aux

imidothioéthers correspondent les amidines cycliques :



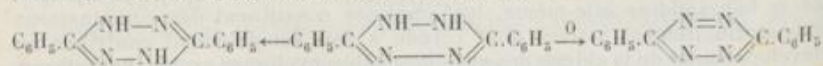
Benzamidine¹, *benzénylamidine* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$, F. 75-80°; on l'obtient à partir de son chlorhydrate $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, cristaux brillants comme du verre, F. 72°, anhydre 169° (A. 265, 130). Sel d'argent $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{=NAg})\text{NH}_2$. La benzamidine est une base plus forte que l'ammoniaque. L'hydroxylamine la transforme, en échangeant le groupement NH contre le groupement N(OH), en une amidoxime. Le diazobenzène transforme la benzamidine en *benzamidine-diazobenzène* (v. plus loin), la benzaldéhyde en *benzylidènebenzamidine*, F. 175° (B. 34, 3029), l'isocyanate de phényle en *benzényldiphényldiurée* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, F. 172°, le phénylsénevol en *benzamidinephénylthio-urée* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NHCS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 125°, l'éther chlorocarbonique en *benzamidine-uréthane* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, F. 58°, qui, par action de la chaleur, conduit à la *diphénylglyoxycyanidine*, l'oxychlorure de carbone en *benzamidine-urée* $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, F. 289° et *diphényloxycyanidine*. L'action de l'acide nitreux sur la benzamidine, qui donne naissance à l'*acide benzényldioxytétraozotique* (p. 321) est particulièrement intéressante.

Formation de chaînes hétérocycliques à partir de la benzamidine. — Par action directe de la chaleur, la benzamidine se transforme en *cyaphénine*; chauffée avec l'anhydride acétique, elle se transforme en *diphénylméthylcyanidine*; par action du bromure de triméthylène, elle fournit la *triméthylènebenzamidine* ou *μ-phényltétrahydropyrimidine*; par action de l'acétylacétone, elle conduit à la *phényldiméthylpyrimidine*; par action de l'éther acétylacétique, à la *phénylméthoxyypyrimidine* :



¹ Die Imidoether und ihre Derivate, Pinner, 1892, p. 152, etc...

La diphényldihydrotétrazine se transpose facilement, sous l'influence des acides, en *isodiphényldihydrotétrazine*; elle s'oxyde à l'air en *diphényltétrazine* (Pinner, *B.* 27, 3273; 28, 465, A. 297, 221; 298, 4):

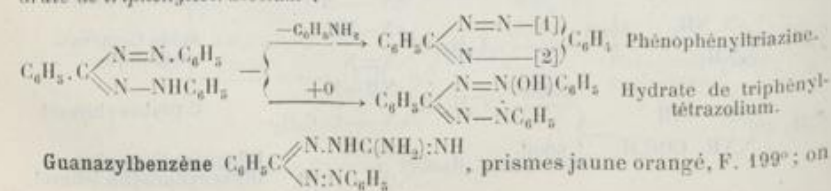


19. Nitrazones; nitrosazones ou phénylazoximes. — Ces dérivés de l'acide benzoïque s'obtiennent par les mêmes méthodes que les dérivés acycliques correspondants (p. 185):

Benzénylnitrazone, phénylnitroformaldéhyde-hydrazone $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NOOH} \\ \text{N:NC}_6\text{H}_5 \end{array}$ ou $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\begin{array}{l} \text{NOOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N:NC}_6\text{H}_5 \end{array}$, F. 102°; action du diazobenzène sur le phénylnitrométhane ou le nitrométhane lui-même. On l'obtient le plus facilement par action du nitrile d'amyle ou de N_2O_5 sur la benzaldéhyde-phénylhydrazone (C. 1908 H, 945); il se forme comme produit intermédiaire dans cette réaction la benzénylnitrosazone $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NO})\text{:NNHC}_6\text{H}_5$ ou son produit de transposition plus stable la phénylazobenzaldoxime:

Phénylazobenzaldoxime $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\begin{array}{l} \text{NOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N:NC}_6\text{H}_5 \end{array}$ F. 435° (v. ci-dessus); on l'obtient par action du nitrite d'amyle sur la benzaldéhyde-phénylhydrazone en présence de pyridine. La réduction à l'aide de sulfure d'ammonium de la phénylnitroformaldéhyde-hydrazone conduit, tout d'abord, à la **phénylhydrazobenzaldoxime** $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})\text{NHNHC}_6\text{H}_5$, que le perchlorure de fer oxyde inversement en phénylazobenzaldoxime; l'éther méthylique de la phénylnitroformaldéhyde-hydrazone $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOOCH}_3)\text{:NNHC}_6\text{H}_5$, F. 92°, se décompose par ébullition de sa solution alcoolique en formaldéhyde et phénylazobenzaldoxime (*B.* 34, 2019; 35, 1094; 36, 62, 90). **m-Nitrobenzénylnitrosazone** $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{NO})\text{:NNHC}_6\text{H}_5$, F. 98° (décomp.); elle se transpose sous l'influence de l'éthylate de sodium ou de la pyridine en **phénylazo-m-nitrobenzaldoxime** $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{NOH})\text{N:NC}_6\text{H}_5$, F. 183° (décomp.). Les nitrosazones perdent facilement de l'oxyde d'azote déjà par ébullition de leur solution éthérée et les restes carbonés se soudent en donnant lieu à diverses condensations (*B.* 36, 92).

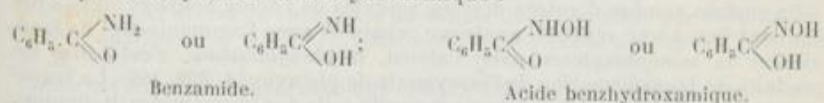
20. Dérivés formazylés des acides monobasiques aromatiques (comp. p. 187). **Formazylbenzène** $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\begin{array}{l} \text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$, F. 173°, feuillets rouges à reflet métallique verdâtre. On l'obtient: 1. par action de diazobenzène en solution alcaline sur la benzaldéhyde-phénylhydrazone (*B.* 27, 1690); 2. par action de la phénylhydrazine sur la benzénylamidoxime (p. 326) (*B.* 27, 160); 3. par action de la phénylhydrazine sur le chlorure de N-phénylbenzhydrazimide signalées, v. p. 188. Le formazylbenzène fournit par action de l'acide sulfurique en milieu acétique la *phénophényltétrazine* (v. ce nom) et, par oxydation, l'*hydrate de triphényltétrazolium*:



l'obtient par action du chlorure de diazobenzène sur la benzylidène-amino-guanidine, produit de condensation de la benzaldéhyde avec l'aminoguanidine (v. t. I). Par oxydation nitrique, le guanazylbenzène fournit le *diphényltétrazol* (B. 30, 444; 31, 2353).

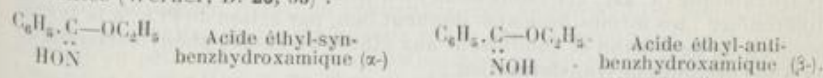
21. Acides hydroxamiques, éthers oxydés et éthers sels correspondants.

Nous avons indiqué à propos de la benzamide les deux formules de structure que l'on peut théoriquement attribuer à ce composé : la formule benzamide et la formule benzimide. En remplaçant dans ces formules un atome d'hydrogène à l'azote par un groupement oxydyle, on obtient les deux formules possibles pour un acide hydroxamique :



On adopte de préférence la formule amide vraie pour les amides; de la formule imide dérivent les imidoéthers; dans le cas des acides benzhydroxamiques, la formule oximide (acides benzhydroximiques) semble la plus vraisemblable. Aux chlorures d'imides correspondent les *chlorures d'acide hydroximique*, aux amidines correspondent les *amidoximes* et les *hydroxamoximes*, aux *hydrazidines* correspondent les *hydrazidoximes*.

Tandis que l'acide benzhydroxamique libre et ses homologues ne sont connus que sous une seule forme, un certain nombre d'éthers oxydés des acides hydroxamiques existent, au contraire, sous plusieurs modifications isomères dont l'isomérisation ne s'explique pas jusqu'à présent d'une manière satisfaisante par une simple différence de structure (W. Lossen, A. 281, 469). Comme dans le cas des oximes, on a rapporté l'isomérisation des éthers oxydés des acides hydroxamiques à l'isomérisation stéréochimique de l'azote et, d'après cela, les acides α - et β -éthylbenzhydroxamiques répondraient aux deux formules suivantes (Werner, B. 25, 33) :



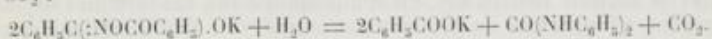
L'étude cristallographique de ces composés a montré qu'un certain nombre de dérivés aminés de l'hydroxylamine existent sous des modifications polymorphes.

Acide benzhydroxamique $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{OH}$, F. 124°, et **acide dibenzhydroxamique** ou **benzhydroxamate de benzoyle** $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOCOC}_6\text{H}_5)\cdot\text{OH}$, F. 161°; on les obtient par action du chlorure de benzoyle sur l'hydroxylamine. L'acide benzhydroxamique prend également naissance par oxydation de la benzaldoxime à l'aide de l'acide de Caro (acide oxysulfurique), par isomérisation, sous l'influence des alcalis, du phénylnitrométhane $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$ (p. 271), par action de la benzaldéhyde sur l'acide benzènesulfhydroxamique (p. 197) ou sur l'acide nitrohydroxylamine (B. 34, 2023; 35, 51; C. 1904 II, 99, 770; 1904 I, 24). Lorsqu'on fait réagir le benzoate d'argent sur le chlorure d'acide benzhydroximique (v. plus loin), il se forme, tout d'abord, un isomère de l'acide dibenzhydroxamique, F. 95°, qui se transpose facilement et spontanément en isomère à point de fusion plus élevé, en donnant simultanément naissance, par départ d'acide benzoïque, à une certaine quantité de *diphénylfuroxane* (p. 326). Un certain nombre de chlorures d'acides benzhydroximiques substitués conduisent uniquement, dans ces conditions, aux *diphénylfuroxanes* correspondants (B. 32, 1654). L'acide benzhydroxamique, chauffé en solution

benzénique avec le chlorure de thionyle, conduit, par migration atomique intramoléculaire, à l'isocyanate de phényle (C. 1907 I, 633) :



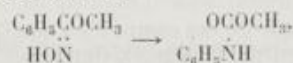
L'eau, surtout à chaud, décompose le sel de potassium de l'acide benzhydroxamique, par départ de benzoate de potassium et transposition intermédiaire en isocyanate de phényle, en donnant naissance à la *s*-diphénylurée et à CO_2 :



Un certain nombre d'autres dérivés acidylés de l'acide benzhydroxamique donnent lieu à une réaction analogue : chauffés avec l'ammoniaque, ils fournissent la *monophénylurée*, avec l'alcool, la *phényluréthane*, c'est-à-dire les produits de transformation de l'isocyanate de phényle (A. 309, 189). La transposition que l'on admet dans ce cas rappelle celle des bromamides (Hofmann), des azides (Curtius, p. 314) et des cétoximes (Beckmann, p. 296) (comp. B. 42, 2336). La *s*-diphénylurée se dédoublant sous l'action de l'acide chlorhydrique en aniline et CO_2 , on réalise donc, à l'aide de ces réactions, susceptibles d'ailleurs de généralisation, le passage de l'acide benzoïque à l'aniline par substitution du groupement CO_2H par le groupement NH_2 (A. 175, 313).

Les éthers oxydes de l'acide dibenzhydroxamique sont connus sous deux modifications : **éther α -(syn)-méthylique**, F. 53°; **éther β -(anti)-méthylique**, F. 55°; **éther α -(syn)-éthylrique**, F. 58°; **éther β -(anti)-éthylrique**, F. 63° (A. 205, 281; 281, 235). Les dérivés α s'obtiennent par action des iodures alcooliques sur le sel d'argent de l'acide dibenzhydroxamique, les dérivés β , par action du chlorure de benzoyle en milieu alcalin sur les acides alcoylhydroximiques.

Ethers de l'acide benzhydroximique ou **acides alcoylbenzhydroximiques** $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{:NOH})\text{OR}$: on les obtient soit par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur les benzimidoéthers, soit par dédoublement des éthers de l'acide dibenzhydroxamique (A. 251, 211), sous deux modifications que l'on peut facilement différencier : les formes α -ou *syn*- donnent lieu, par action de PCl_5 , à la transposition de Beckmann et conduisent aux éthers de l'acide phénylcarbamique ou à ses produits de transformation :



tandis, qu'au contraire les formes β - ou *anti*- donnent naissance, dans les mêmes conditions, aux éthers phosphoriques des acides alcoylbenzhydroximiques (B. 29, 1146). L'**éther α -(syn)-méthylique**, F. 64°, se transforme facilement en une modification isomère physique appartenant également à la forme *syn*-, F. 101° (comp. B. 29, 1150), **éther β -(anti)-méthylique**, F. 44°; **éther α -(syn)-éthylrique**, F. 53°; **éther β -(anti)-éthylrique**, F. 68°. De ces acides alcoylbenzhydroximiques dérivent d'autre part des éthers oxydes et des dérivés acidylés.

Tribenzoylhydroxylamine $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{:NOCOC}_6\text{H}_5)\text{O.COC}_6\text{H}_5$: on l'obtient sous trois modifications par action du chlorure de benzoyle sur le chlorhydrate d'hydroxylamine : modification α , F. 100°; modification β , F. 141°; modification γ , F. 112°. Les modifications α et γ se transforment, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en modification β (A. 281, 276).

Acide thiobenzhydroxamique $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{SH} \\ \diagdown \text{NOH} \end{array}$ huile facilement décomposable :

on l'obtient par action de l'hydroxylamine sur l'acide dithiobenzoïque. Dérivé dibenzoylé, F. 92° (C. 1909 II, 4552).

22. Fluorures, chlorures et bromures de l'acide benzhydroximique. —

On connaît aussi bien les chlorures libres que les éthers des fluorures, chlorures et bromures. Les chlorures libres s'obtiennent par action du chlore en solution chloroformique sur les benzaldoximes correspondantes. Les éthers oxydes se forment par action des hydracides et des nitrites alcalins sur les éthers oxydes d'amidoximes ou par action de PCl_5 sur les éthers oxydes de l'acide hydroxamique (A. 252, 217). Les chlorures d'acide hydroximique donnent naissance par action de l'ammoniaque aux amidoximes, par action de l'hydroxylamine aux hydroxamoximes et enfin se décomposent à la longue, ou plus rapidement à chaud, en azoximes (v. ce nom) et nitriles; par action du carbonate de soude, ils conduisent, par élimination de HCl , aux oxydes de nitriles (v. plus loin). Action des sels d'argent, v. p. 324 (B. 32, 1975).

Chlorure d'acide benzhydroximique $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{Cl}$, F. 48°, à partir de la benzaldoxime; il se combine à l'azoture de sodium en fournissant le *N-oxy-C-diphényltétrazol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{N} \\ \diagdown \text{N} \text{---} \text{N} \end{array}$ (C. 1909 I, 1316). **Chlorure de benzénylméthoxime** $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOCH}_3)\text{Cl}$, E. 225°. **Bromure de benzényléthoxime** $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOC}_2\text{H}_5)\text{Br}$, E. 239° (B. 24, 3454).

Acide benzénylhydroxylaminoacétique $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOCH}_2\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{OH}$, F. 135°-138°; il se forme par action de la potasse caustique sur l'acide benzénylnitroxime-acétique $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NO}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})\text{ONO}$, F. 95°, produit d'action de l'acide sulfurique et du nitrite de potassium sur l'acide benzénylamidoxime-acétique (v. plus loin). **Acides benzénylfluoro-, chloro-, bromoxime-acétique**; ils fondent tous trois à 135°; on les obtient par action du nitrite de potassium et des hydracides sur l'acide benzénylamidoxime-acétique (B. 26, 1570).

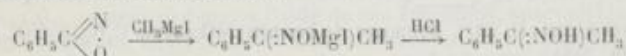
23. Acide benzonitrolique $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NOH} \\ \diagdown \text{NO}_2 \end{array}$, aiguilles jaune clair, de saveur

extrêmement amère, F. 58°; on l'obtient, à côté de peroxyde de benzaldoxime (p. 288), par action de l'acide nitreux sur le phényl-isonitrométhane (p. 272), ainsi qu'en petite quantité par oxydation permanganique de l'acide benzonitrosolique (v. plus loin) (B. 39, 2522). Il est beaucoup moins stable que les acides nitroliques acycliques et se décompose, rapidement à température ordinaire, instantanément sous l'influence de la chaleur, en acide nitreux et *diphénylfuroxane* (v. ce nom), avec formation intermédiaire d'oxyde de benzonitrile (v. plus loin). Il se dissout dans les alcalis avec une couleur rouge orangée. Les sels alcalins à l'état dissous se décomposent spontanément en nitrites alcalins et oxyde de tribenzonitrile (v. plus loin).

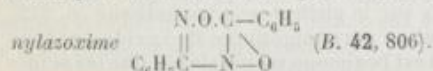
24. Acide benzonitrosolique $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NOH} \\ \diagdown \text{NO} \end{array}$; on l'obtient sous forme de sels bleus par action des alcalis en solution aqueuse ou de l'ammoniaque sur la benzhydroxamoxime (p. 327), avec formation intermédiaire d'un dérivé azoïque rouge très instable: $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NOH} \text{ HON} \\ \diagdown \text{N} \text{---} \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$, qui se dédouble, par hydrolyse, en benzénylamidoxime (v. plus loin) et acide benzonitrosolique. L'acide libre n'est pas stable; séparé de ses sels, il se dédouble en acide nitreux et benzonitrile. L'iode réagit sur le sel d'argent, aiguilles rose rouge, Pt. de décomp. 94°, en conduisant au *diphénylfuroxane*. (B. 39, 1480).

25. Oxydes de nitriles. — Les oxydes de nitriles renferment le complexe ato-

mique — $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ et peuvent être envisagés comme les anhydrides d'acides hydroxamiques avec lesquels ils possèdent des relations génétiques étroites. L'oxyde de benzonitrile $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ est une huile mobile à odeur piquante, douée d'une odeur analogue à celle des nitriles et qui se prend en masse cristalline à basse température: F. 15°. On l'obtient par élimination d'HCl à l'aide de carbonate de soude dans la molécule du chlorure d'acide benzhydroximique (B. 40, 1667). Lorsqu'on l'abandonne à lui-même, il se polymérise rapidement en *diphénylfuroxane* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{O} \end{array} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N, O, N} \end{array} - \text{C}_6\text{H}_5$. Par action de la chaleur sur sa solution xylénique, il s'isomérisé partiellement en isocyanate de phényle (B. 42, 4207). L'acide chlorhydrique concentré le dédouble en acide benzoïque et hydroxylamine, la poudre de zinc et l'acide acétique le réduisent en benzonitrile. Il se combine à l'iodure de méthylmagnésium en donnant naissance à l'acétophénone-oxime :



On obtient un trimère de l'oxyde de benzonitrile par décomposition spontanée d'une solution aqueuse de benzonitrolate de sodium avec élimination de nitrite de sodium. L'oxyde de tribenzonitrile $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{O} \end{array})_3$ se décompose à 130° et détone lorsqu'on le chauffe rapidement. Il donne lieu aux mêmes réactions que le dérivé monomère. Par action de la chaleur sur sa solution toluénique, il se dépolymérise avec formation d'isocyanate de phényle; il se combine à l'aniline en donnant naissance à la diphénylurée et fournit, par réduction, le benzonitrile. L'acide chlorhydrique alcoolique le transforme d'une part en acide benzoïque et hydroxylamine et, d'autre part, en *dibenzénylazoxime*



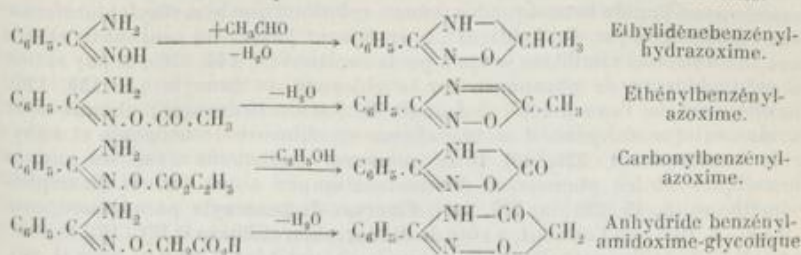
26. Amidoximes. — On les obtient par action de l'hydroxylamine sur les thioamides (p. 319), les nitriles (p. 315), les imidoéthers (p. 318), les amidines (p. 319) et par action d'ammoniaque sur les chlorures d'acides hydroximiques. Le perchlorure de fer colore les solutions alcooliques des amidoximes en rouge foncé.

Benzénylamidoxime, benzhydroxamamide $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$, F. 79°. Par action du chloroforme et de la potasse caustique, elle donne une carbylamine. L'acide nitreux la transforme en benzamide. Elle se combine aux acides et aux alcalis caustiques en fournissant des sels tels que $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2\text{HCl}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH}_2)\text{NOK}$, ces derniers composés fournissant des éthers oxydes par action des iodures alcooliques. Ether méthylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH}_2)\text{NOCH}_3$, F. 57°, éther éthylique, F. 67° (A. 281, 280).

Acétylbenzénylamidoxime $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOCOCH}_3)\text{NH}_2$, F. 16° (B. 18, 1082). **Ether benzényloximidocarbonique** $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH}_2)\text{NOCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, F. 127°. **Acide benzényloximidoglycolique** $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH}_2)\text{NO}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, F. 123°. **Acide benzénylamidoxime-butyrique** $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH}_2)\text{NOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$, F. 82° (B. 29, 2633).

Formation de chaînes hétérocycliques à partir des amidoximes. — 1. Les amidoximes se condensent avec les aldéhydes de la série acyclique en

fournissant des *hydrazoximes*. Les dérivés acides précédemment cités des amidoximes se dédoublent, lorsqu'on les chauffe au-dessus de leur point de fusion, en conduisant par élimination d'eau ou d'alcool aux *azoximes*.

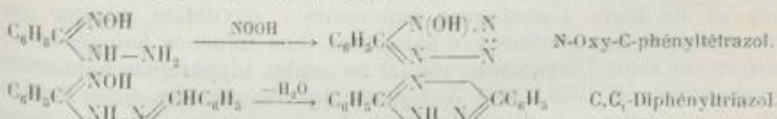


Les amidoximes ne doivent pas être confondues avec les oxyamidines qui répondent à des formules fondamentales tautomères $-\text{C} \begin{array}{l} \text{NOH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ et

$-\text{C} \begin{array}{l} \text{NHOH} \\ \text{NH} \end{array}$. Les oxyamidines s'obtiennent par condensation des β -aryldihydroxylamines avec les chlorures d'imides (B. 34, 2620; 36, 48) : benzénylphényl-p-tolyloxyamidine $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{OH}$, F. 173°, et benzényl-p-tolylphényloxyamidine $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NC}_7\text{H}_7)\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}$, F. 191°; elles donnent, naissance à la même phényltolylbenzamidine par réduction à l'aide de SO_2 .

27. Hydrazidoximes. — On les obtient par action de l'hydrate d'hydrazine sur le chlorure d'acide benzhydroximique en milieu alcoolique. De même que les amidoximes, elles jouissent d'un double caractère et sont aussi bien solubles dans les alcalis que dans les acides. Ces derniers, d'ailleurs, les décomposent facilement avec élimination d'azote.

Benzénylhydrazidoxime $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{NOH} \\ \text{NHNH}_2 \end{array}$, F. 110° (décomp.). Elle fournit par action de l'acide nitreux le *N-oxy-C-phényltétrazol* et se condense avec la benzaldéhyde en conduisant à la *benzylidènebenzénylhydrazidoxime* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{:NOH})\text{NH.N:CHC}_6\text{H}_5$, F. 120°, qui s'anhydrise facilement sous l'influence des acides en *C,C'-diphényltriazol* (B. 42, 4199) :



28. Hydroxamoximes (v. p. 276). — **Benzhydroxamoxime**, *benzényloxyamidoxime* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{NHOH}$, F. 145° (décomp.); elle s'obtient par action de l'hydroxylamine sur le chlorure d'acide benzhydroximique et donne un sel de cuivre brun rouge $(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Cu}$ (B. 31, 2126). Les alcalis réagissent en la transformant en dérivé azoïque rouge qui se dédouble ultérieurement, par hydrolyse, en benzénylamidoxime et sels de l'acide benzonitrosotique (p. 325) (B. 39, 1480).

Dérivés de l'acide orthobenzoïque.

29. Orthobenzoate d'éthyle. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, E. 238-240°, action de l'éthylate de sodium sur le phénylchloroforme ou du bromure de phénylmagnésium sur l'éther orthocarbonique (B. 38, 364).

30. Phénylchloroforme, *chlorure de benzényle*. $C_6H_5.CCl_3$, F. — 22,5° (B. 26, 1053), E. 213°, D_{15} 1,38, isomère des chlorures de chlorobenzylidène, des chlorures de dichlorobenzyle et des trichlorotoluènes. Le phénylchloroforme possède avec l'acide benzoïque les mêmes relations que le méthylchloroforme avec l'acide acétique. On l'obtient : 1. en faisant passer un courant de chlore dans le toluène à l'ébullition jusqu'à poids constant (A. 146, 330); 2. par action du pentachlorure de phosphore sur le chlorure de benzyle (A. 139, 326). Chauffé avec de l'eau à 100°, il fournit de l'acide benzoïque; chauffé avec l'acide oxalique anhydre, il se transforme en chlorure de benzoyle et anhydride benzoïque (A. 226, 20). Il se condense facilement avec les amines phénoliques et les phénols en donnant naissance à des dérivés du triphénylméthane (B. 15, 232; A. 217, 223). **Fluorure de benzényle**, *phénylfluoroforme* $C_6H_5.CF_3$, E. 103°; on l'obtient, à côté de difluorochlorotoluène $C_6H_5.CClF_2$, E. 143°, par action du trifluorure d'antimoine sur le phénylchloroforme (C. 1898 II, 26).

31. Pipéridide orthobenzoïque $C_6H_5C(N.C_4H_9)_2$, F. 80°, action de la pipéridine sur le phénylchloroforme à chaud (Thèse J. Buss, Bonn, 1889).

Aux dérivés de l'acide orthobenzoïque se rattachent également les dérivés halogénés de la benzamide (p. 317).

Acides aromatiques monobasiques substitués.

Parmi les acides aromatiques monobasiques substitués, nous n'étudierons dans ce chapitre que ceux résultant de la substitution des atomes d'hydrogène du noyau benzénique. Un certain nombre d'acides substitués en ortho jouissent de la propriété de donner naissance, par élimination d'eau, à des anhydrides internes qui sont de véritables combinaisons hétérocycliques.

Ethérisation des acides monobasiques disubstitués 2,6 par l'alcool et l'acide chlorhydrique, v. p. 307, 308.

1. Acides benzoïques halogénés. — *Modes de formation.* 1. Substitution directe des acides benzoïques ou de leurs nitriles, le premier atome d'halogène se fixant généralement en position méta par rapport au carboxyle (p. 85). 2. Oxydation chromique des toluènes m- et p-halogénés et de leurs homologues supérieurs; oxydation nitrique ou permanganique des carbures o-halogénés. Les toluènes halogénés se transforment dans l'organisme animal en acides hippuriques halogénés correspondants (C. 1903 I, 444). 3. A partir des aminoacides *a*) par l'intermédiaire des sulfates de diazonium ou *b*) des diazoinoacides; ces deux classes de composés, traités par les hydracides à l'ébullition, se transforment en acides halogénés. C'est ainsi, par exemple, qu'on obtient les acides fluorobenzoïques à partir des acides diazoaminobenzoïques (B. 15, 1197).

4. Action du pentachlorure de phosphore sur les oxyacides (v. acide salicylique). 5. *Méthode synthétique*: action du cyanure de potassium et de l'alcool sur les nitrobenzènes halogénés à 200-230°. Dans cette réaction, le groupement CN déplace le groupement NO_2 sans occuper d'ailleurs la même position dans le noyau (B. 8, 1448; C. 1904 I, 1138). Le nitrile formé se transforme en acide correspondant à la température de la réaction. Le m-chloronitrobenzène conduit à l'acide o-chlorobenzoïque, le p-chloronitrobenzène à

l'acide m-chlorobenzoïque. 6. A partir des amines phénoliques halogénées par l'intermédiaire des dérivés diazoïques.

Propriétés physiques et chimiques. — Le tableau suivant qui renferme les points de fusion des acides benzoïques monohalogénés montre que les dérivés ortho possèdent le point de fusion le plus bas, les dérivés para le point de fusion le plus élevé. Le point de fusion s'élève en même temps que croît le poids atomique de l'halogène substituant. Les dérivés ortho sont assez solubles dans l'eau et fournissent des sels de baryum très solubles qui permettent de les séparer facilement des isomères méta et para. Fondus avec la potasse, les acides benzoïques halogénés conduisent aux acides oxybenzoïques correspondants. Par action de NH_3 ou des amines et du cuivre, l'acide o-chlorobenzoïque se transforme en acide anthranilique et acides N-alcoylanthraniliques (p. 322, 337 et A. 355, 312).

Acide fluorobenzoïque : o-: F. 120°; m-: F. 124°; p-: F. 182°.

Acide chlorobenzoïque : o-: » 137°; m-: » 153°; p-: » 240°.

Acide bromobenzoïque : o-: » 147°; m-: » 155°; p-: » 251°.

Acide iodobenzoïque : o-: » 162°; m-: » 187°; p-: » 265°.

Un grand nombre d'acides polychloro-, polybromo- et polyiodobenzoïques sont connus. On parvient en effet à substituer 5 atomes d'hydrogène du groupement phényle de l'acide benzoïque par le chlore ou le brome.

2. Acides iodoso- et iodylobenzoïques (p. 72). — Par chloruration des trois acides iodobenzoïques en milieu chloroformique, on obtient les trois iodo-chlorures d'acides benzène-carboniques qui, traités par la soude caustique, conduisent aux acides iodosobenzoïques (B. 27, 2326). **Acide o-iodosobenzoïque** $\text{C}_6\text{H}_4(\text{IO})\text{CO}_2\text{H}$, feuilletés satinés, détone à 244°; on l'obtient, d'autre part, par oxydation de l'acide o-iodobenzoïque à l'aide d'acide nitrique fumant (B. 28, 83) et, à côté de l'**acide o-iodylobenzoïque** $\text{C}_6\text{H}_3(\text{IO}_2)\text{CO}_2\text{H}$, explosant violemment à 230°, par oxydation permanganique de l'acide o-iodobenzoïque. On a également

proposé pour l'acide o-iodosobenzoïque la formule $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{[1]I(OH)} \\ \text{[2]CO—} \end{matrix} \text{O}$; comme l'acide lévulique, il fournit, en effet, un dérivé acétylé lorsqu'on le chauffe avec de l'anhydride acétique : **acide acétyliodosobenzoïque** $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{[1]I(OCOCH}_3\text{)} \\ \text{[2]CO—} \end{matrix} \text{O}$, F. 166° (B. 26, 1364).

3. Acides monobasiques nitrés. — On n'a pu jusqu'à présent parvenir à fixer plus de trois groupements nitrés sur le noyau benzénique d'un acide aromatique.

Acides nitrobenzoïques. — Les acides nitrobenzoïques prennent naissance par les méthodes suivantes : 1. Nitration directe de l'acide benzoïque : on obtient principalement de l'acide m-nitrobenzoïque et, en plus petite quantité, de l'acide o-nitrobenzoïque et de l'acide p-nitrobenzoïque (A. 193, 202; Z. physik. Chem., 31, 79).

2. L'oxydation des trois nitrotoluènes, oxydation permanganique de l'o-nitrotoluène (B. 12, 443), oxydation chromique des m- et p-nitrotoluènes (A. 155, 25) conduit aux acides nitrobenzoïques correspondants. Les acides o- et p-nitrobenzoïques s'obtiennent également par oxydation permanganique des chlorures d'o- et p-nitrobenzyle et des acides o- et p-nitrocinnamiques

(B. 17, 385). 3. Transformation des trois nitranilines isomères en nitrobenzonnitriles correspondants (B. 28, 150); constitution, v. p. 43, 149. Par nitration du benzonitrile, il se forme presque uniquement du m-nitrobenzonnitrile; l'o-nitrobenzonnitrile s'obtient également à partir de l'o-nitraniline (B. 28, 151). Par saponification à l'aide de soude caustique, les nitronitriles fournissent les nitroacides correspondants.

| | |
|----------------------------------|--------------------------------|
| Acide o-nitrobenzoïque, F. 147°; | o-Nitrobenzonnitrile, F. 109°. |
| Acide m-nitrobenzoïque, » 141°; | m-Nitrobenzonnitrile, » 115°. |
| Acide p-nitrobenzoïque, » 238°; | p-Nitrobenzonnitrile, » 147°. |

L'acide o-nitrobenzoïque (chlorure d'o-nitrobenzoyle, F. 25°, v. C. 1901 I, 1227) possède une saveur sucrée et se dissout dans 164 parties d'eau à 16°; il donne naissance, par nitration, aux acides 2,6-, 2,5-, 2,4-dinitrobenzoïque et styphnique (p. 241). L'acide m-nitrobenzoïque se dissout dans 425 parties d'eau à 16°; son sel de baryum est très peu soluble. L'acide libre se transforme par nitration en acide 2,5-dinitrobenzoïque. L'acide p-nitrobenzoïque (chlorure, F. 75°, anhydride, F. 190°, v. A. 314, 305) est également connu sous le nom d'acide nitrodraclylique parce qu'on l'obtient par action de l'acide nitrique sur le sang-dragon (A. 48, 344); il est très difficilement soluble dans l'eau. Par nitration plus profonde, il se transforme en acides 2,4- et 3,4-dinitrobenzoïques. Par électrolyse à chaud de sa solution sulfurique, il fournit l'acide p-aminophénolsulfonique (B. 28, R. 378; comp. également B. 28, R. 126). Les acides 2,4-, 3,4-dinitro- et 2,4,6-trinitrobenzoïque prennent naissance par oxydation des nitrotoluènes correspondants (p. 83); pour oxyder les nitrotoluènes, on utilise le mélange chromique (B. 27, 2209) ou le permanganate de potassium; pour oxyder le trinitrotoluène, on a recours à l'acide sulfonitrique à 150-200°.

Acide 2,4-dinitrobenzoïque, F. 179°; acide-2,5, F. 177°; acide-2,6, F. 202°; acide-3,4, F. 165°; acide-3,5- ou acide dinitrobenzoïque ordinaire, F. 204°. Acide 2,4,6-trinitrobenzoïque $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$; il fond à 210° en perdant CO_2 (B. 27, 3154; 28, 2564, 3065; R. 125; C. 1899 II, 98). Chlorimido-m-nitrobenzoate de méthyle $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C} \begin{matrix} \text{NCl} \\ \diagup \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$; on l'obtient par condensation du diazométhane avec la benzoylchloramide (p. 314) sous deux modifications stéréo-isomères, F. 88° et 84°; l'acide chlorhydrique gazeux les réduit toutes deux en imido-m-nitrobenzoate de méthyle $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(:\text{NH})\text{OCH}_3$ d'où, inversement, l'hypochlorite de sodium régénère un mélange des deux modifications précédentes (C. 1908 II, 1174).

Acides nitrobenzoïques halogénés (C. 1901 II, 287; 1902 II, 581). — Acide o,o-fluoronitrobenzoïque $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}(\text{NO}_2)\text{COOH}$, F. 127°; il s'obtient par oxydation du fluoronitrotoluène et, au contraire de ce qui a lieu pour les autres acides benzoïques o,o-disubstitués, se laisse assez facilement étherifier (comp. p. 307 et B. 29, 842). L'acide [1,4,6]-mononitrochlorobenzoïque, F. 163°, et deux acides dinitrochlorobenzoïques, F. 238° et 200°, se préparent par nitration de l'acide o-chlorobenzoïque (C. 1900 I, 742). Par nitration de l'acide m-bromobenzoïque, il se forme deux acides o-nitrés qui se réduisent tous deux en acide anthranilique: acide 3-bromo-2-nitrobenzoïque, F. 250° et acide 3-bromo-6-nitrobenzoïque, F. 139° (v. équivalence des 6 atomes d'hydrogène du benzène, p. 36). L'atome d'halogène des acides nitrobenzoïques halogénés jouit de la même activité que celui des carbures benzéniques nitrohalogénés (B. 22, 3282).

Acides nitrophénylacétiques $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. — Ils se forment par saponifi-

cation alcaline des cyanures de nitrobenzyle, produits d'action du cyanure de potassium sur les chlorures de nitrobenzyle (p. 277) (B. 16, 2064; 19, 2635). Par nitration de l'acide phénylacétique, on obtient principalement l'acide p-nitré en même temps qu'une petite quantité d'acide o-nitré et d'acide o,p-dinitro-phénylacétique, F. 166°, qui prend également naissance par saponification de l'éther 2,4-dinitro-phénylacétylacétique à l'aide d' SO_3H_2 étendu (B. 42, 601).

Acides o-, m-, p-nitrophénylacétiques, F. 144°, 120°, 152°.
Cyanures d'o-, m-, p-nitrobenzyle, " 84°, 61°, 116°.

Acides nitrohydrocinnamiques $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. — L'acide hydrocinnamique donne naissance, par nitration, aux acides p- et o-nitrés qui conduisent eux-mêmes, par nitration plus profonde, au même acide o,p-dinitré. L'acide o-nitré s'obtient également à partir de l'acide o-nitro-p-aminohydrocinnamique, premier produit de réduction de l'acide o,p-dinitré et à partir de l'éther o-nitrobenzylmalonique (v. ce nom); l'acide m-nitré s'obtient à partir de l'acide p-acétamido-m-nitrohydrocinnamique (B. 15, 846; 29, 635; v. également m-nitrotoluène, p. 84).

Acides o-, m-, p-nitrohydrocinnamiques, F. 113°, 118°, 163°.
Acide o,p-dinitrohydrocinnamique, " 123° (B. 13, 1680).

Acides o- et p-nitrohydratropiques $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, F. 110° et 87°. On les obtient en projetant l'acide hydratropique dans de l'acide nitrique fumant fortement refroidi (A. 227, 262).

4. Acides monobasiques nitrosés. — **Acide o-nitrosobenzoïque** $\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{NO}[1]\text{COOH}$, F. 210° (décomp.), cristaux incolores donnant une solution verte; on l'obtient par oxydation de l'acide anthranilique à l'aide d'acide oxysulfurique (B. 36, 3651) et, par transposition de l'o-nitrobenzaldéhyde $\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{NO}_2[2]\text{CHO}$ (p. 289) en exposant à la lumière ses solutions dans les dissolvants indifférents; en solution dans les divers alcools, on obtient les éthers: éther méthylique, F. 153°, éther éthylique, F. 121° (A. 371, 319). L'o-nitrobenzylidène-aniline $\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{NO}_2[2]\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_5$ se transforme à la lumière en o-nitrosobenzanilide $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})\text{CONHC}_6\text{H}_5$ (B. 35, 2745; 36, 4373). A ces divers procédés se rattache la formation d'acide o-nitrosobenzoïque par action d'ammoniaque alcoolique sur le nitrile o-nitromandélique $\text{NO}_2[1]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$ par élimination de CNH (B. 39, 2335). L'acide o-nitrosobenzoïque s'obtient également par oxydation du phényloxindol (v. ce nom). **Acides 4-nitro- et 2,4-dinitro-o-nitrosobenzoïques**, produits de transformation des 2,4-dinitro- et 2,4,6-trinitrobenzaldéhydes sous l'influence de la lumière (p. 290). Les acides o-, m- et p-nitrosobenzoïques et leurs éthers s'obtiennent aussi par oxydation des acides hydroxylaminobenzoïques correspondants, qui prennent eux-mêmes naissance par réduction des acides nitrobenzoïques (B. 37, 333).

5. Hydroxylaminoacides. — **Acide o-hydroxylaminobenzoïque** $\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{NHOH}[1]\text{COOH}$, aiguilles brillantes, F. 142° (décomp.); on l'obtient par réduction de l'acide o-nitrosobenzoïque à l'aide de poudre de zinc et de chlorure d'ammonium. Il possède les propriétés générales des combinaisons hydroxylaminées: les agents d'oxydation le transforment en acide o-nitrosobenzoïque, avec lequel il se condense, en solution alcaline, en donnant naissance à l'acide o,o'-azoxybenzoïque. Chauffé avec SO_3H_2 étendu, il se transpose partiellement en acide 5-oxyanthranilique $\text{OH}[5]\text{C}_6\text{H}_3[2]\text{NH}_2[1]\text{CO}_2\text{H}$, tandis que la plus grande partie s'anhydrise en benzisoxazolone:

Benzisoxazolone, oxyanthranile I. $C_6H_4 \begin{matrix} \text{([1]CO)} \\ \text{([2]NH)} \end{matrix} \text{O}$ ou II. $C_6H_4 \begin{matrix} \text{([1]C(OH)} \\ \text{([2]N—)} \end{matrix} \text{O}$,
 F. 112° (décomp.), composé doué de propriétés acides. Tandis que les sels alcalins, par suite de la difficulté avec laquelle ils se dédoublent en sels de l'acide o-hydroxylaminobenzoïque, peuvent être envisagés comme des dérivés de l'oxyanthranile (formule II), les alcoyl- et acylbenzisoxazolones, que l'on obtient par alcoylation et acylation de ces sels, semblent, au contraire, répondre à la formule I: elles se réduisent, en effet, facilement en acides N-alcoyl- et acyl-anthraniliques. **N-Acétylbenzisoxazolone** $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO—} \\ \text{N(COCH}_3\text{)} \end{matrix} \text{O}$,
 F. 118°, condensation de l'acide o-nitrosobenzoïque avec la paraldéhyde sous l'influence de la lumière (B. 42, 2297).

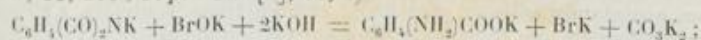
6. Aminoacides aromatiques monobasiques.

Les aminoacides aromatiques se forment par réduction des nitroacides correspondants. Ils fournissent, comme le glycofolle, des sels avec les bases et les acides minéraux, mais non avec l'acide acétique qui, par suite, les reprécipite de leurs sels alcalins. Comme le glycofolle, les monoaminoacides peuvent être envisagés comme des sels cycliques d'ammonium (v. t. I). Les atomes d'hydrogène du groupement NH_2 sont substituables par les restes alcoyles et acidyles. Les diméthylaminoacides se préparent par action de $COCl_2$ sur les diméthylphénylaminés en présence de Al_2Cl_6 . On obtient les acides acétamidobenzoïques par oxydation des acétyltoluidines.

Les o-aminoacides donnent naissance, par cyclisation entre les groupements en ortho, à des produits de condensation hétérocycliques particulièrement remarquables; parmi ces acides, les acides o-aminobenzoïque et o-aminophénylacétique possèdent des relations étroites avec l'indigo, l'acide o-aminohydrocinnamique avec la quinoléine.

Acide anthranilique, acide o-aminobenzoïque $C_6H_4 \begin{matrix} \text{([1]CO}_2\text{H)} \\ \text{([2]NH}_2\text{)} \end{matrix}$ ou $C_6H_4 \begin{matrix} \text{([1]COO)} \\ \text{([2]—NH}_2\text{)} \end{matrix}$, F. 145°; il se sublime presque sans décomposition sous pression très réduite (C. 1903 I, 922), et se dédouble, au contraire, lorsqu'on le chauffe sous pression ordinaire, en aniline et CO_2 . Sa solution aqueuse possède une saveur sucrée; ses solutions dans un certain nombre de dissolvants organiques, sont douées d'une fluorescence bleue (B. 31, 1693). L'acide anthranilique a été obtenu pour la première fois par action de la potasse sur l'indigo (v. ce nom) (Fritzsche, 1841), l'oxydation se trouvant facilitée par addition de MnO_2 (A. 234, 146). On l'obtient par réduction de l'acide o-nitrobenzoïque et des deux acides m-bromo-o-nitrobenzoïques (p. 330) à l'aide d'étain et d'acide chlorhydrique, en chauffant l'o-nitrotoluène (p. 83) avec une solution concentrée de potasse caustique (C. 1900 I, 1098) et par dédoublement de l'anthranile, de l'acide acétylanthranilique et de l'anhydride isatoïque (v. plus loin); v. également acide o-chlorobenzoïque p. 329. On le prépare industriellement par action du brome et des alcalis sur la phtalimide $C_6H_4(CO)_2NH$ (B. 24,

R. 966; 36, 218; *J. pr. Ch.* [2], 80, 4):



On l'obtient d'une manière analogue par action des alcalis sur la phtalhydroxylamine $C_6H_4(CO)_2NOH$ ou $C_6H_4(COOH)C(OH)NOH$ (C. 1902 II, 1439).

L'acide nitreux transforme l'acide anthranilique dissous dans l'eau, en acide salicylique, le sodium et l'alcool amylique l'hydrogènent en acide hexahydroanthranilique, acide hexahydrobenzoïque (v. ce nom) et acide n-pimélique (t. I) (B. 27, 2466). PCl_5 fournit les chlorures $COCl.C_6H_4NH_2$, $POCl_3$, F. 62°, et $(COCl.C_6H_4NH_2)_2POCl$, F. 148-153° (B. 36, 1824).

Ether méthylique, F. 23,5°, E. 125°, principe constituant des essences de fleurs d'orangers et de néroli (B. 32, 1512); on le rencontre également dans l'essence de tubéreuses (B. 36, 1465). Ether éthylique, E. 260°. Ces éthers s'obtiennent directement par action des hypochlorites alcalins sur une solution alcoolique-alcaline de phtalimide (C. 1903 I, 745) ainsi que par action de l'alcoolate de sodium et de l'eau sur l'anhydride isatoïque (B. 33, 28). Amide, F. 108°, action de l'ammoniac sur l'anhydride isatoïque (B. 18, H. 273). as-Phénylhydrazide, F. 134° (A. 301, 89).

Nitrile, o-aminobenzonitrile, o-cyananiline $NH_2[2]C_6H_4CN$, F. 49°, E. 267°; on l'obtient par réduction à l'aide de $SnCl_2$ et HCl de l'o-nitrobenzonitrile (B. 42, 3711) ou par élimination d' H_2O dans la molécule de l'o-aminobenzaldoxime (B. 36, 804); il se transforme, lorsqu'on le chauffe avec le sulfure d'ammonium, en thioamide $NH_2C_6H_4CSNH_2$, F. 122°; l'acide nitreux conduit au γ -amino-indazol $C_6H_3\left\{ \begin{array}{l} C(NH_2) \\ NH \end{array} \right\} N$ (C. 1903 I, 1270; B. 42, 3716).

Acide formylanthranilique $CHONH[2]C_6H_4COOH$, F. 169°; il prend naissance par action de l'acide isatoïque sur l'acide formique et, à l'ébullition, se condense sous l'influence de la chaleur en acide cétodihydroquinazolone-benzoïque $C_6H_3\left\{ \begin{array}{l} CO.NC_6H_4COOH \\ N=CH \end{array} \right\}$ (B. 35, 3475).

Acide N-acétylanthranilique $CH_3CONHC_6H_4COOH$, F. 186°; on l'obtient aussi par action de l'anhydride acétique sur l'acide anthranilique, par oxydation permanganique de l'o-acétyltoluidine en présence de sulfate de magnésium (B. 36, 1801) ou oxydation du méthylcétol et de la quinaldine (v. ces noms). Ether méthylique, F. 61°, et amide, F. 170°, à partir de l'éther et de l'amide anthranilique. L'acide ou l'éther acétylanthranilique chauffés avec $POCl_3$ donnent naissance à l'acide dianhydrodiacétylanthranilique $C_{18}H_{13}N_2O_4$, F. 250°. Chauffé avec l'anhydride acétique à 150° ou seul à 200-210°, l'acide acétylanthranilique s'anhydrise partiellement en acétylanthranile (p. 334), en même temps qu'il se condense pour une autre part en acide méthyldihydroquinazolonebenzoïque $C_6H_3\left\{ \begin{array}{l} CO.NC_6H_4COOH \\ N=CCH_3 \end{array} \right\}$ (B. 35, 3470). Acide benzoylanthranilique $C_6H_5CONHC_6H_4COOH$, F. 183°, v. B. 26, 1304; A. 324, 134. Acide benzènesulfone-anthranilique $C_6H_5SO_2NHC_6H_4COOH$, F. 214°; chlorure, F. 155° (A. 367, 104).

Anthranile $C_6H_3\left\{ \begin{array}{l} CH \\ N \end{array} \right\} O$, E. 1199° (B. 42, 1647), huile à odeur caractéristique entraînable par la vapeur d'eau. Son étude trouve sa place à ce chapitre parce qu'il se comporte dans un certain nombre de réactions comme un anhydride de l'acide anthranilique $C_6H_3\left\{ \begin{array}{l} CO \\ NH \end{array} \right\}$, c'est-à-dire comme un β -lactame;

les alcalis le transforment, en effet, en acide anthranilique, l'anhydride acétique en acétylanthranile (v. plus loin); ces réactions, toutefois, s'effectuent vraisemblablement par migration atomique intramoléculaire et l'on n'est pas parvenu, jusqu'à présent, à transformer directement l'acide anthranilique en anthranile. Les modes de formation de l'anthranile : 1. réduction de l'o-nitrobenzaldéhyde à l'aide d'étain et d'acide acétique ou de sulfate ferreux et d'ammoniaque; action de l'eau à l'ébullition 2. sur l'o-azidobenzaldéhyde (p. 292) ou 3. sur l'alcool o-nitrosobenzylrique (p. 277); 4. oxydation de l'o-aminobenzaldéhyde à l'aide d'acide oxysulfurique, conduisent au contraire à attribuer à l'anthranile la constitution d'un anhydride ou d'un éther interne de l'o-hydroxylaminobenzaldéhyde instable $C_6H_5 \begin{matrix} \text{CHO} \\ \diagup \\ \text{NHOH} \end{matrix}$ (v. B. 36, 3653) dont il

fournit, en effet, l'oxime et le dérivé nitrosé par action respective d'hydroxylamine et d'acide nitreux (p. 290). L'anthranile se réduit facilement en o-aminobenzaldéhyde; on l'obtient, d'autre part, par action de l'eau à 150° (J. pr. Ch. [2], 81, 254) sur l'acide anthranilique $C_6H_5 \begin{matrix} \text{C-CO}_2\text{H} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix}$, acide qui se forme

d'ailleurs par des procédés tout à fait analogues. Toutes ces propriétés viennent à l'appui de la formule anhydride d'hydroxylaminobenzaldéhyde. L'in vraisemblance de la formule β -lactame est également mise en évidence par la comparaison des propriétés de l'anthranile avec celles de la dianthranilide (p. 335) que l'on peut envisager comme un véritable anhydride dimoléculaire de l'acide anthranilique. On obtient facilement l'anthranile par action de l'acide chlorhydrique concentré sur la combinaison dimercurique de l'o-nitrotoluène (p. 84). L'anthranile fournit avec le sublimé une combinaison double caractéristique $C_7H_5NO \cdot HgCl_2$, F. 178°. Il se combine au chlore en fournissant un dichlorure $C_6H_5 \begin{matrix} \text{CH} \\ \diagup \\ \text{NCl}_2 \end{matrix} \text{O}$, F. 77°, qui, chauffé avec de l'eau, se transforme par migration d'un atome de chlore en Bz.(¹)-monochloranthranile, F. 79° (B. 42, 1701).

Le méthylanthranile $C_6H_5 \begin{matrix} \text{C(CH}_3\text{)} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix} \text{O}$ (p. 298), obtenu à partir de la nitroacétophénone et le phénylanthranile $C_6H_5 \begin{matrix} \text{C(C}_6\text{H}_5\text{)} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix} \text{O}$ (v. ce nom), obtenu à partir de l'o-nitro- ou de l'o-aminobenzophénone, doivent être envisagés comme de véritables homologues de l'anthranile (B. 36, 819, 2042). Les combinaisons qui prennent naissance par condensation de l'o-nitrobenzaldéhyde avec les phénols et les amines tertiaires en présence d'acide chlorhydrique concentré (B. 42, 1714) sont vraisemblablement des dérivés de l'anthranile.

Acétylanthranile $C_6H_5 \begin{matrix} \text{CO.O} \\ \diagup \\ \text{N=CCH}_3 \end{matrix}$ ou $C_6H_5 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{NCOCH}_3 \end{matrix}$, F. 81°, E. 147°; on l'obtient par action de l'anhydride acétique sur l'anthranile, l'acide acétylanthranilique et l'acide carboxéthylanthranilique (p. 336); il doit donc être considéré comme un véritable anhydride de l'acide acétylanthranilique. Par action de NH_3 , il fournit l'o-acétaminobenzamide, par action de l'aniline et d'autres amines, il

donne naissance à des dérivés de la méthylidihydroquinazoline $C_6H_5 \begin{matrix} \text{CO.NR} \\ \diagup \\ \text{N=CCH}_3 \end{matrix}$. Le **benzoylanthranile** $C_6H_5 \begin{matrix} \text{CO.O} \\ \diagup \\ \text{N=CC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ ou $C_6H_5 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{NCOCC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, F. 122°, se comporte d'une

(¹) Le préfixe Bz. indique que la substitution porte sur le noyau benzénique.

manière analogue. On l'obtient par anhydrisation de l'acide benzoylanthranilique, par action du chlorure de benzoyle en présence de pyridine à froid sur l'acide anthranilique ou en chauffant pendant plusieurs heures l'antranile avec le chlorure de benzoyle (B. 35, 3480; 36, 2766). La facilité avec laquelle les acylantraniles se forment à partir des acides acidylantraniliques et, d'autre part, les relations étroites qui les unissent aux quinazolones concordent avec la première formule indiquée pour l'acétyl- et le benzoylantranile. L'anhydrisation des acides acylantraniliques qui, comme l'acide benzènesulfone-anthranilique (p. 333) et l'acide picrylanthranilique (p. 338), ne sont pas susceptibles de donner naissance, ou du moins très difficilement, aux combinaisons de la formule $C_6H_5 \begin{matrix} CO.O \\ | \\ N=CR \end{matrix}$ ne s'effectue pas avec formation

de β -lactames $C_6H_5 \begin{matrix} CO \\ | \\ NCO.R' \end{matrix}$ mais bien avec production d'anhydrides dimoléculaires (v. plus loin, dianthranilides et A. 367, 124), et ceci vient à l'appui de l'hypothèse précédente. Les acylantraniles, par suite, doivent être envisagés comme des β, γ -benzométhoxazines et possèdent des relations étroites avec les anhydrides que l'on obtient à partir des benzoyl- α -aminoacides, v. acides hippurique, benzoylalanine, etc., p. 313.

Anhydrides dimoléculaires de l'acide anthranilique (A. 367, 401). — Si l'antranile ne peut être considéré comme un anhydride monomoléculaire de l'acide anthranilique, les anhydrides vrais dimoléculaires de l'acide anthranilique sont, par contre, connus : acide anthranoylanthranilique, anhydride anthranoylanthranilique (anthranoylanthranile) et dianthranilide qui peuvent être tous dédoublés facilement en acide anthranilique.

Acide anthranoylanthranilique $NH[2]C_6H_5[1]CONH[2]C_6H_5[4]COOH$, F. 203°; on l'obtient : 1. par réduction de l'acide *o*-nitrobenzoylanthranilique; 2. par condensation de l'acide anthranilique avec l'anhydride isoïque, et, par suite, 3. comme produit intermédiaire dans la fabrication industrielle de l'acide anthranilique : action de l'hypochlorite de sodium et de la soude caustique sur la phtalimide (J. pr. Ch. [2], 80, 1). Chauffé au-dessus de son point de fusion et, plus facilement encore, par action de chlorure de thionyle, il se transforme, par élimination d'eau, en anhydride *o*-anthranoylan-

thranilique, anthranoylanthranile $C_6H_5 \begin{matrix} CO.O \\ | \\ N=CC_6H_5NH_2 \end{matrix}$ F. 162°, aiguilles jaunes, qui se polymérise facilement sous l'action de la chaleur. La benzène-sulfone

correspondante $C_6H_5 \begin{matrix} CO.O \\ | \\ N=CC_6H_5NH.SO_2C_6H_5 \end{matrix}$, F. 223°, s'obtient par action du chlorure d'acide benzènesulfonique sur l'antranile (comp. B. 40, 997). Par action répétée du chlorure de nitrobenzoyle sur l'acide anthranoylanthranilique et réduction ultérieure, on obtient des anhydrides de l'acide anthranilique analogues aux polypeptides, par exemple $NH_2C_6H_5CO.NHC_6H_5CO.NHC_6H_5COOH$, etc. (A. 354, 267).

Dianthranilide $C_6H_5 \begin{matrix} (1)NH.CO[2] \\ | \\ (2)CO.NH[2] \end{matrix} C_6H_5$, F. vers 330°, aiguilles incolores ;

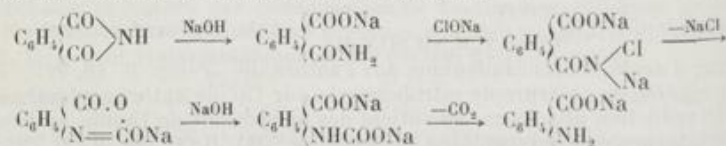
on l'obtient par action de la potasse caustique à l'ébullition sur son dérivé monoacétylé, produit d'action de SO_3H_2 concentré et de l'acide acétique sur la dibenzènesulfonedianthranilide. Elle possède le caractère d'un acide bibasique faible et fournit un sel disodé qui, par méthylation à l'aide de sulfate de méthyle, se transforme en *N,N*-diméthylidianthranilide $C_6H_5 \begin{matrix} N(CH_3).CO \\ | \\ CO.(CH_3)N \end{matrix} C_6H_5$. Par

action d'une solution concentrée d'alcali caustique à l'ébullition, la dianthranilide se dédouble en deux molécules d'acide anthranilique. **N-Dibenzènesulfone-dianthranilide** $C_6H_5 \left\langle \begin{array}{l} N(SO_2C_6H_5)CO \\ CO(SO_2C_6H_5)N \end{array} \right\rangle C_6H_5$, F. 164°; on l'obtient en chauffant le chlorure de l'acide benzènesulfone-anthranilique avec la pyridine.

N-Carboxyanthranilate neutre de méthyle et d'éthyle, isatoate de méthyle ou d'éthyle $C_6H_5(NHCOOCH_3)COOCH_3$, F. 61°, E. 12 166° et F. 44°, E. 10 174°; on les obtient par action des alcoolates de sodium correspondants sur le chlorure ou le bromure de phtalimide $C_6H_5(CO)_2NBr$; par action plus profonde de l'alcoolate de sodium, ils se transforment en *éthers acides isatoïques*: **acides N-carboxyméthyl- et carboxéthyl-anthraniliques** $C_6H_5(NHCO_2C_2H_5)COOH$, F. 181° et 126°, que l'on obtient également par action des éthers chloroformiques sur l'acide anthranilique ou en chauffant l'anhydride isatoïque avec les alcools; par action du chlorure d'acétyle, ils se transforment en anhydride isatoïque:

Anhydride isatoïque $C_6H_5 \left\langle \begin{array}{l} CO.O \\ NH.CO \end{array} \right\rangle$ (v. ci-dessus), F. vers 240° (décomp.); on

l'a obtenu tout d'abord par oxydation chromique de l'indigo en milieu acétique (H. Kolbe, 1885) puis, ultérieurement, par action des éthers chlorocarboniques sur l'antranile et l'acide anthranilique (B. 22, 1672), et en dirigeant un courant de $COCl_2$ dans une solution d'antranilate de sodium. Il est très difficilement soluble dans l'eau. Avec les bases alcalines et alcalino-terreuses, il fournit des sels instables répondant à la formule $C_6H_5 \left\langle \begin{array}{l} CO.O \\ N=CO.Me \end{array} \right\rangle$ qui régénèrent l'anhydride isatoïque sous l'action de CO_2 . Avec un excès d'alcali, on obtient tout d'abord les sels de l'acide isatoïque qui, sous l'influence des alcalis à chaud et instantanément par addition d'acides, se dédoublent en CO_2 et acide anthranilique; il est, par suite, impossible d'isoler l'acide isatoïque libre (B. 32, 2159; 33, 21; J. pr. Ch. [2], 79, 281). Par action d'ammoniac, d'hydrazine, de phénylhydrazine, d'hydroxylamine, on obtient les dérivés azotés correspondants de l'acide anthranilique (B. 19, R. 65; 26, R. 585). L'anhydride isatoïque constitue un produit intermédiaire important de la fabrication industrielle de l'acide anthranilique par action d'hypochlorite de sodium et de soude caustique sur la phtalimide et on peut l'isoler effectivement au cours de cette réaction en évitant l'emploi d'un excès de soude caustique. Le schéma suivant permet de se rendre compte du mécanisme de ces différentes réactions (J. pr. Ch. [2], 80, 1):



Acide cynurique ou kynurique, acide N-oxalanthranilique, acide carbostyrique $CO_2H.CONH[2]C_6H_4[1]CO_2H + H_2O$, (anhydre) F. 189° (décomp.); il se forme par oxydation à partir des dérivés suivants de la quinoléine: *cynarine, acide cynurénique, α -phénylquinoléine, carbostyryle* (v. ces noms), *acétyltétrahydroquinoléine* et à partir de l'*acide indoxylque* (v. ce nom). On l'obtient synthétiquement en chauffant un mélange d'acide anthranilique et d'acide oxalique à 130° (B. 17, 401; R. 110). Ether monoéthylique $CO_2C_2H_5.CO.NH[2]C_6H_4[1]CO_2H$, F. 180°, oxydation de l'éther indoxylque (B. 15, 778).

Nitrile N-oxalanthranilique, acide o-cyanozanilique $CO_2H.CONH[2]C_6H_4[1]CN$,

F. 126°; l'éther méthylique, F. 139°, s'obtient par condensation de l'o-aminobenzonitrile avec l'éther oxalique. Les acides étendus transposent le nitrile N-oxalanthranilique en *acide-4-cétodihydroquinazoline-2-carbonique*

$C_8H_7 \begin{cases} \text{CO.NH} \\ \text{N}=\text{CCOOH} \end{cases}$ isomère (B. 42, 3710). Le nitrile de cet acide se confond peut-être avec le composé suivant :

Dicyanaminobenzoyl $C_8H_5 \begin{cases} (1)\text{CO.NH} \\ (2)\text{N}=\text{C.CN} \end{cases}$ (? Anschütz). Il se forme par action du cyanogène sur une solution aqueuse d'acide anthranilique (B. 14, 1986)

et se décompose en fondant : **éthoxycyanaminobenzoyl** $C_8H_5 \begin{cases} (1)\text{CO.N} \\ (2)\text{NH.C.O.C}_2\text{H}_5 \end{cases}$, F. 173°, action du cyanogène sur une solution alcoolique d'acide anthranilique (B. 2, 415); l'ammoniac le transforme en o-benzoglycocamidine,

benzoylguanidine $C_8H_5 \begin{cases} (1)\text{CO.N} \\ (2)\text{NH.C.NH}_2 \end{cases}$, qui, par action de CH_3I en solution fortement alcaline, donne lui-même naissance à l'*o*-benzocréatinine

$C_8H_5 \begin{cases} (1)\text{CO} \text{---} \text{N} \\ (2)\text{N}(\text{CH}_3) \text{---} \text{C.NH}_2 \end{cases}$ (B. 13, 977).

Acide méthylanthranilique $\text{CH}_3\text{NH}[2]C_6H_4[1]\text{COOH}$, F. 182°, méthylation de l'acide anthranilique en solution dans l'alcool méthylique ou dans l'eau à l'aide de carbonate de soude et d'iodure de méthyle ou de sulfate neutre de méthyle ou condensation de la méthylamine en présence de cuivre avec l'acide o-chlorobenzoïque (p. 329) (C. 1903 II, 1099). Ether méthylique $\text{CH}_3\text{NHC}_6H_4\text{CO}_2\text{CH}_3$, E. 13, 129°, principe constituant des *essences de feuilles* ou *d'écorces de mandarines* (C. 1902 II, 1257). Chauffé avec NH_2Na , ou les amalgames de métaux alcalins ou alcalinoterreux, l'acide méthylanthranilique se transforme en *indoxyle* (et *indigo*); cette transformation s'effectue plus facilement encore dans le cas des acides acydiméthylanthraniliques : **acide formylméthylanthranilique** $\text{CHON}(\text{CH}_3)C_6H_4\text{COOH}$, F. 169° et **acide formyléthylanthranilique**, F. 119°, que l'on obtient également par oxydation permanganique des sels de méthyl- et éthylquinoléinium (B. 36, 1806; C. 1903 I, 745). **Acide nitrosométhylanthranilique** $\text{NO.N}(\text{CH}_3)C_6H_4\text{COOH}$, F. 127°, action de l'acide nitreux sur l'acide méthylanthranilique ou oxydation permanganique de la nitrosométhyl-o-toluidine (B. 34, 1644). L'acide chlorhydrique le transpose en **acide 5-nitrosométhylanthranilique** $\text{NO}[5]C_6H_3[2]\text{NHCH}_3[1]\text{COOH}$ qui, par action du carbonate de soude à l'ébullition, perd de la méthylamine en se transformant en acide 5-nitrososalicylique (p. 366) (B. 42, 2743). Par méthylation plus profonde, l'acide méthylanthranilique conduit à l'**acide diméthylanthranilique** $(\text{CH}_3)_2\text{N}[2]C_6H_4[1]\text{COOH}$, F. 70°, à partir duquel on obtient la **bétaïne anthranilique**, *o*-benzobétaïne $C_8H_5 \begin{cases} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CO} \text{---} \end{cases} \text{O}$, F. 227°. Ce dernier composé se

transpose lorsqu'on le chauffe à 240°, en **diméthylanthranilate de méthyle**, E. 11, 131° (B. 37, 411; v. acides m- et p-aminobenzoïques, p. 340, et acide anilino-acétique, p. 112, et l. I, bêtaïne). **Acide éthylanthranilique**, F. 153°, v. B. 39, 3235. **Acide diéthylanthranilique**, F. 121°, M. 25, 487.

Les acides arylanthraniliques s'obtiennent en chauffant l'acide o-chlorobenzoïque avec les amines phénoliques en présence de cuivre (A. 335, 312). Par action directe de la chaleur, ils perdent CO_2 en se transformant en diphenylamines (p. 106); chauffés avec SO_2H_2 concentré, ils fournissent des acridones (v. ce nom). **Acide phénylanthranilique** $C_6H_5\text{NHC}_6H_4\text{COOH}$, F. 181°; on l'obtient

aussi en éliminant le groupement NH_2 de l'acide aminophénylanthranilique. **Acide diphénylanthranilique** $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, F. 208°, condensation de l'iodobenzène avec l'acide phénylanthranilique en présence de cuivre; sous l'action de la chaleur, il se dédouble en CO_2 et triphénylamine (p. 106, B. 40, 2448). **Acide picrylanthranilique** $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, F. 272° (A. 367, 118). **Acides diphénylamine-o,o',-o,m'- et o,p'-dicarboniques** $\text{CO}_2\text{HC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, F. 293°, 296° et 290° (décomp.), condensation de l'acide o-chlorobenzoïque avec les acides o-, m- et p-aminobenzoïques (A. 355, 352). **Acide sym-diphényl-p-phénylènediamine-o,o'- dicarbonique** $\text{CO}_2\text{H}[1]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{NH}[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{NH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{H}$, F. 288° (décomp.), condensation du p-dibromobenzène avec l'acide anthranilique en présence de cuivre (C. 1906 II, 932).

La formaldéhyde se condense avec l'acide anthranilique en donnant naissance, suivant les conditions dans lesquelles on se place, à des combinaisons différentes :

Acide méthylènedianthranilique, acide formaldéhyde-dianthranilique $\text{CH}_2(\text{NH}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$, F. 158° (décomp.), condensation d'une molécule de formaldéhyde (solution 40 p. 100) avec 2 molécules d'acide anthranilique; l'acide chlorhydrique en solution dans l'alcool méthylique le transpose en *acide p₂-diaminodiphénylméthanedicarbonique* $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{COOH}]_2$ (v. p. 105); par acétylation à l'aide d'anhydride acétique et d'acétate de sodium, on obtient l'acide méthylènediacétylanthranilique $\text{CH}_2[\text{N}(\text{COCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2$; le cyanure de potassium dédouble l'acide formaldéhyde-dianthranilique en acide anthranilique et anthranilinoacétonitrile (v. plus loin et A. 324, 118).

Par condensation en quantités équimoléculaires de la formaldéhyde avec l'acide anthranilique ou avec ses produits de substitution à l'azote $\text{CO}_2\text{HC}_6\text{H}_4\text{NHR}$, on obtient des combinaisons insolubles dans les alcalis, les **formalides**, qui peuvent être en particulier utilisées à la caractérisation et à la séparation des acides anthraniliques substitués; chauffées avec les acides ou les alcalis, elles se dédoublent facilement en leurs composants. **Formalide anthranilique** $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{NH}\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CO}\text{---}\text{O} \end{array} \right.$, F. 145°-148° (décomp.); **formalide phénylanthranilique**

$\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CO}\text{---}\text{O} \end{array} \right.$. Le cyanure de potassium ou les bisulfites alcalins dédoublent les formalides avec formation respective de sels des acides ω -cyano-

méthylanthraniliques $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$ et des acides ω -sulfo-méthylanthra-

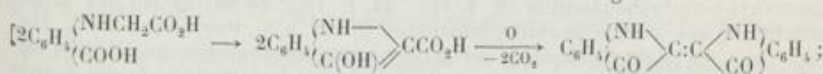
niliques $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{H} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$. L'acide anthranilique se combine à un excès

de formaldéhyde à chaud en donnant naissance à la **diformalide anthranilique**, huile jaune lourde, insoluble dans les alcalis qui, par action d'une molécule de KCN, fournit un mononitrile $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CN})\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CO}\text{---}\text{O} \end{array} \right.$, F. 105° et, par action de

deux molécules de KCN, l'**anthranilino-diacétonitrile** $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_2\text{CN})_2 \\ \text{COOH} \end{array} \right.$, F. 168-171° (décomp.) (B. 42, 3534; C. 1910 I, 309). **Acide N-méthylène-anthranilique** $\text{CO}_2\text{HC}_6\text{H}_4\text{N}:\text{CH}_2$, F. vers 210° (B. 41, 1565).

Acide anthranilino-acétique, acide phénylglycine-o-carbonique $\text{COOH}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{COOH}$, F. 215° (décomp.); cet acide possède une très grande importance au point de vue industriel, par suite de la facilité avec laquelle il se transforme en *indoxyle* et *indigo*. On l'obtient 1. par condensation de l'acide chloracétique

avec l'acide anthranilique en solution neutre; avec un excès d'acide chloracétique, on obtient l'acide anthranilodiacétique $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, F. 212° (décomp.) (B. 33, 3182); 2. en chauffant l'acide anthranilique avec certains alcools polyvalents, par exemple la glycérine, la mannite, etc. (C. 1900 II, 549); 3. par saponification de son nitrile $\text{COOH}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CN}$, F. 181° (décomp.) qui prend naissance par condensation de la formaldéhyde avec l'acide anthranilique en présence de cyanure de potassium ou par dédoublement à l'aide de KCN de l'acide formaldéhyde-dianthranilique ou de la formalide anthranilique (A. 324, 118; J. pr. Ch. [2] 63, 392; B. 39, 989); 4. en chauffant l'acide o-chlorobenzoïque (p. 329) avec le glycolle en présence de carbonates alcalins et de cuivre (C. 1903 II, 81, 610). L'acide chauffé avec les alcalis caustiques ou l'anhydride acétique et l'acétate de sodium se transforme en indoxyle ou ses dérivés, composés qui conduisent facilement à l'indigo :



Les éthers : éther diméthylque, F. 97°, éther diéthylique, F. 75°, se cyclisent par action de l'éthylate de sodium en éthers indoxyliques. La cyclisation de l'acide anthranilino-acétique et de ses éthers est facilitée par la fixation de groupements acylés ou alcoylés sur l'azote: acide acétylanthranilino-acétique $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{COCH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$, F. 214° (décomp.); éther diéthylique, F. 64°, acide méthylanthranilino-acétique $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$, F. 189° (décomp.) (B. 35, 1683; C. 1903 I, 305). Acide phénylanthranilino-acétique $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$, F. 166°; son nitrile se forme par action de KCN sur la formalide phénylanthranilique (C. 1910 I, 309).

Acide p-sulfoanthranilique $\text{SO}_3\text{H}[4]\text{NH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$; on l'obtient par action de la soude caustique sur l'acide o-nitrotoluènesulfonique, réaction analogue à celle qui donne naissance à l'acide anthranilique à partir de l'o-nitrotoluène (p. 322 et C. 1903 I, 371). **Acide 3,5-dibromanthranilique**, action du brome sur l'o-nitrotoluène (p. 84 et M. 28, 987). Parmi les o acides dichloranthraniliques isomères que la théorie permet de prévoir, 5 sont connus (B. 42, 3533; C. 1910 I, 310, 1565). **Acide tétrachloranthranilique** $\text{Cl}_4\text{C}_6[2]\text{NH}_2[4]\text{CO}_2\text{H}$, F. 182°, à partir de l'anhydride tétrachlorophthalique (B. 42, 3549). **Acide 5-nitroanthranilique** $\text{NO}_2[5]\text{NH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$, F. 269°; on l'obtient à partir de son dérivé acétylé, F. 221°, qui se forme lui-même par oxydation, à l'aide de $(\text{MnO}_2)_2\text{Ca}$, de la nitroacétotoluidine (B. 36, 1801); il prend également naissance, à côté de l'acide isomère $\text{NO}_2[4]\text{NH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$, par action de KBr sur la 4-nitrophthalimide (C. 1902 II, 359). De la même manière, on obtient, par action de KBr sur la 3-nitrophthalimide, les acides 3- et 6-nitroanthraniliques, F. 203° et 180° (décomp.) (B. 35, 472, 3863). **Acide dinitroanthranilique** $(\text{NO}_2)_2[3,5]\text{NH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$, F. 265°, action de NH_3 sur l'acide dinitrochlorobenzoïque (C. 1901 II, 545).

Formation de chaînes hétérocycliques à partir de l'acide anthranilique et de ses dérivés. — Comme il ressort de la formation des *acidylantraniles*, de l'*anhydride isatoïque*, de l'*indoxyle* et d'autres substances précédemment citées, l'acide anthranilique et ses dérivés se montrent particulièrement aptes à la formation de systèmes hétérocycliques par « condensation en ortho »; ils se rattachent par cette propriété aux dérivés de l'alcool o-aminobenzyle (p. 277), de l'o-aminobenzaldéhyde (p. 292) et de l'o-aminoacétophénone (p. 298).

L'acide acétylanthranilique se condense avec le phénol sous l'influence de la chaleur en donnant naissance à l'*acridone* que l'on obtient aussi en chauffant l'acide phénylanthranilique (p. 337) avec l'acide sulfurique concentré (B. 25, 2740). L'acide anthranilique se condense avec l'acétophénone et

à l'aide de sulfate neutre de méthyle (B. 43, 210; 42, 3744). L'acide p-méthylaminobenzoïque s'obtient synthétiquement par fixation de CO_2 sur le dérivé iodomagnésien de la méthylaniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{MgI}$ et transposition sous l'influence de la chaleur du sel de l'acide carbamique intermédiaire formé $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{COOMgI}$ par un mécanisme analogue à celui de la synthèse de l'acide salicylique (v. ce nom). Les N-méthyl- et -éthyl-o-toluidines conduisent, d'une manière analogue, aux acides p-méthylamino- et p-éthylamino-m-méthylbenzoïques. F. 201° et 170°. La diméthylaniline et la diéthylaniline donnent de même naissance, par une réaction identique, aux acides p-diméthyl- et p-diéthylaminobenzoïques, F. 236° et 193° (B. 42, 4488, 4815).

Par méthylation à l'aide de ICH_3 et KOH , les acides m- et p-aminobenzoïques fournissent, comme l'acide anthranilique, des combinaisons analogues

à la bétaine $\text{C}_6\text{H}_4\left(\text{N}(\text{CH}_3)_3\right)\text{CO}-\text{O}$ qui s'isomérisent sous l'action de la chaleur en

éthers m- et p-diméthylaminobenzoïques (B. 37, 414). p-Aminobenzoate de diéthylaminoéthyle $\text{NH}_2[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, F. 51°, anhydre, F. 61°; on l'obtient par action de l'éthylènechlorhydrine sur le chlorure de p-nitrobenzoyle, réduction et action de la diéthylamine. Son monochlorhydrate, F. 156°, est utilisé sous le nom de *novocaïne* comme anesthésique local (A. 371, 425).

Acide chrysanisique, acide 3,5-dinitro-4-aminobenzoïque $(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$, F. 259°, feuilletés jaune d'or; on l'obtient en chauffant l'acide 3,5-dinitro-4-méthoxybenzoïque avec l'ammoniaque aqueuse.

Acides diaminobenzoïques $(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$. — On les obtient par réduction des acides dinitro- et nitroaminobenzoïques: l'acide 2,4-diaminobenzoïque $(\text{NH}_2)_2[2,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$, se forme à partir de son dérivé diacétylé, produit d'oxydation du diacétyldiaminotoluène (B. 36, 1803). Les acides diaminobenzoïques se dédoublent, lorsqu'on les soumet à la distillation sèche, en CO_2 et phénylènediamines (p. 430). Ceux d'entre eux qui renferment deux groupements aminés en position ortho l'un par rapport à l'autre donnent naissance, de même que les o-phénylènediamines (p. 132), à des combinaisons hétérocycliques, par exemple l'acide 3,4-diaminobenzoïque fournit, par action d'acide nitreux, l'acide 3,4-azimidobenzoïque (B. 15, 1880) (p. 133). Les acides m,p- et p,m-amino-uramidobenzoïques conduisent à deux acides uramido-azimidobenzoïques différents qui se saponifient en fournissant le même acide azimidobenzoïque (B. 29, R. 586). L'acide 2,3-diaminobenzoïque se combine à plusieurs sucres en fournissant des combinaisons caractéristiques (B. 34, 902).

Acide [3,4,5]-triaminobenzoïque $(\text{NH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$; il se forme par réduction de l'acide chrysanisique et se décompose, sous l'influence de la chaleur, en CO_2 et [1,2,3]-triaminobenzène (A. 163, 12). **Acide [2,3,5]-triaminobenzoïque** (B. 15, 2199), à partir de l'acide dinitroanthranilique (p. 339) (C. 1902 II, 4293).

On connaît un grand nombre d'acides aminés dérivant des acides alcoylbenzoïques; on connaît aussi des aminoacides halogénés, des nitroaminoacides, etc...

Acides aminophénylparaffinecarboniques. — Ces acides prennent naissance à partir des nitroacides correspondants. Un certain nombre d'acides o-aminés jouissent d'une importance particulière par suite de la facilité avec laquelle ils fournissent des anhydrides internes, : γ - ou δ -lactames; cette facilité est telle que les acides libres, par exemple l'acide o-amino-phénylacétique et l'acide o-amino-phénylhydrocinnamique, ne sont pas susceptibles d'existence.

- Acides m- et p-aminophénylacétiques, F. 149° et 200°.
 Acides m- et p-aminohydrocinnamiques, F. 84° et 131°.
 Acide 4-amino-3-nitrohydrocinnamique, F. 143°, à partir de l'acide p-acétamidohydrocinnamique.
 Acide p-aminohydratropique, F. 128° (v. p. 368).

γ- et δ-Lactames des acides o-aminophénylparaffinecarboniques.

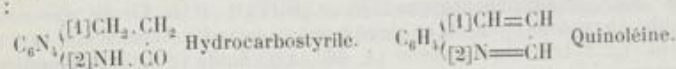
Oxindol, lactame o-aminophénylacétique $C_6H_4 \begin{matrix} \{ [1]CH_2.CO \\ [2]NH \end{matrix}$, F. 120°; on l'obtient par réduction de l'acide o-nitrophénylacétique à l'aide d'étain et d'acide chlorhydrique et par réduction à l'aide d'amalgame de sodium du *dioxindol*, lactame de l'acide o-aminomandélique (v. ce nom). Par action de l'eau de baryte à 150°, l'oxindol se transforme en o-aminophénylacétate de baryum d'où les acides précipitent l'oxindol (B. 16, 1704). L'acide nitreux transforme l'oxindol en isatoxime (v. ce nom).

Acétoxindol $C_8H_9ON.COCH_3$, F. 126°; on l'obtient par action de l'anhydride acétique sur l'oxindol. **Acide o-acétamidophénylacétique** $CH_3CONH.C_6H_4CH_2CO_2H$, F. 142°, il s'obtient par dissolution de l'acétoxindol dans la soude caustique étendue et se dédouble, lorsqu'on le chauffe avec les alcalis ou les acides, en oxindol et acide acétique.

p-Amino-oxindol $NH_2.C_6H_4NO$; il fond vers 200° et s'obtient par réduction à l'aide d'étain et d'acide chlorhydrique de l'acide 2,4-dinitrophénylacétique (p. 351). Réduit par le sulfure d'ammonium, il conduit à l'acide 4-amino-2-nitrophénylacétique, F. 185° (B. 14, 824), comp. acide o-nitrophénylisonitrosoacétique.

Atroxindol, lactame o-aminohydratropique $C_6H_4 \begin{matrix} \{ [1]CH(CH_3).CO \\ [2]NH \end{matrix}$, F. 119°.

Hydrocarbostyrile, lactame aminohydrocinnamique, F. 163°, réduction de l'acide o-nitrohydrocinnamique à l'aide d'étain et d'acide chlorhydrique (Glaser et Buchanan 1869) (B. 15, 2103); on l'obtient également par action de la chaleur sur l'acide hydrocarbostyrile-carbonique qui se forme lui-même par réduction de l'acide o-nitrobenzylmalonique ou bien par la transposition de Beckmann, à partir de l'hydrindone-oxime (v. ce nom) (B. 29, 667). L'hydrocarbostyrile possède avec la *quinoléine* les mêmes relations que l'oxindol avec l'indol :



p-Aminohydrocarbostyrile $NH_2.C_6H_4NO$, F. 214°; il prend naissance à côté d'acide 4-amino-2-nitrohydrocinnamique, F. 139°, à partir de l'acide 2,4-dinitrohydrocinnamique.

7. Acides diazobenzoïques (p. 137). — Ils se forment par action de l'acide nitreux sur les sels minéraux des acides aminobenzoïques de la même manière que les dérivés diazoïques ordinaires à partir des sels d'anilines. L'amide o-aminobenzoïque conduit par diazotation à la *benzazimide* (p. 340). Les acides diazobenzoïques libres sont très instables. La *diazide de l'acide anthranilique* $C_6H_4 \begin{matrix} \{ [1]CO \\ [2]N_2 \end{matrix} O$, aiguilles blanches, brillantes, s'obtient par action de l'oxyde d'argent sur le chlorure correspondant (B. 29, 1535).

8. **Acides diazoaminobenzoïques** (p. 150). — On les obtient en dirigeant un courant d'acide nitreux dans la solution alcoolique des aminoacides. L'**acide diazo-m-aminobenzoïque** $\text{CO}_2\text{H}[1]\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{N}=\text{N}.\text{NH}[3']\text{C}_6\text{H}_4[1']\text{CO}_2\text{H}$, poudre rouge orangé, donne naissance, par action de l'acide fluorhydrique, à l'acide m-fluorobenzoïque (p. 155)

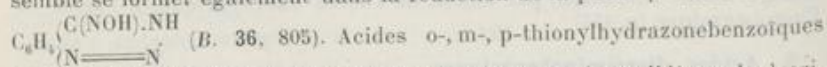
9. **Acides diazoiminobenzoïques, acides azidobenzoïques** $\begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} \text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO}_2\text{H}$ (p. 156); ils se forment par action de l'ammoniac sur les perbromures d'acide diazobenzoïque ou d'acide nitreux sur les acides hydrazinobenzoïques. Dérivé o-, F. vers 70°; l'amide, F. 136°, se trouve également dans les produits de dédoublement de l'o-azidobenzaldoxime sous l'influence de la soude caustique (B. 35, 1889). Dérivé m-, F. 160° (B. 35, 3718); dérivé p-, F. 185° (B. 9, 1638).

10. **Acides azoxybenzoïques** $\text{O} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO}_2\text{H} \\ \text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$; ils prennent naissance par réduction des acides nitrobenzoïques à l'aide de potasse alcoolique (p. 158). Le dérivé ortho s'obtient également par oxydation permanganique en solution alcaline de l'acide N-oxindolecarbonique (v. ce nom) et par décomposition à l'aide des alcalis caustiques de l'acide o-azidobenzoïque (v. plus haut) (B. 17, 1904; 24, R. 666; 29, 656; 36, 374).

11. **Acides azobenzoïques** $\begin{matrix} \text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO}_2\text{H} \\ \text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$; ils se forment par réduction des acides nitrobenzoïques à l'aide d'amalgame de sodium ou de poudre de zinc et de soude caustique en solution alcoolique et par action de soude caustique très concentrée sur les nitrobenzaldéhydes (B. 34, 4132; C. 1904 I, 722). Les acides o-, m- et p-azobenzoïques se décomposent par fusion. Par distillation de leurs sels de calcium, on obtient l'*azophénylène* ou *phénazine* (v. ce nom). **Acide azobenzène-o-monocarbonique** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2[1]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{COOH}$, F. 92°; cet acide et ses homologues prennent naissance par condensation de l'acide o-nitrobenzoïque avec les amines phénoliques primaires (C. 1909 I, 69). Le perchlore de phosphore les transforme en γ -oxy- β -phénylindazols (v. ce nom) (C. 1907 I, 469). **Acide azobenzène-m-monocarbonique**, F. 171°. **Acide azobenzène-p-monocarbonique** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{COOH}$, F. 238°, on l'obtient à partir du p-aminoazobenzène par l'intermédiaire du nitrile correspondant ou par oxydation chromique du benzène-azo-p-toluène (A. 303, 385). **Acide o-tolylazobenzoïque** $\text{CH}_3[2]\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4[2]\text{COOH}$, F. 148°, action des métaux finement divisés en présence de potasse caustique sur l'o-nitrotoluène (C. 1903 II, 973). **Acides m- et p-benzaldéhyde-azo-m- et p-benzoïques** $\text{CHOC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$; ils se forment par transposition des m- et p-azoxybenzaldéhydes (p. 291) à l'aide d'acide sulfurique concentré (B. 36, 3469, 3801).

12. **Acides hydrazinobenzoïques**. — Les acides hydrazoïques symétriques s'obtiennent par hydrogénation des acides azobenzoïques à l'aide d'amalgame de sodium ou de sulfate ferreux en présence de soude caustique. **Acide o-hydrazobenzoïque**, F. 205°. **Acide m-hydrazobenzoïque** $\text{CO}_2\text{H}[3]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{NH}.\text{NH}[4']\text{C}_6\text{H}_4[3']\text{CO}_2\text{H}$. Les acides o- et m-hydrazobenzoïques se transposent, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en *acides diaminodiphényldicarboniques* (v. ce nom). La transposition de l'acide m-hydrazobenzoïque en acide p-diaminodiphénique constitue une preuve à l'appui de la constitution de l'acide diphénique (v. ce nom) et, par suite, de la constitution du phénanthrène. **Acide p-hydrazobenzénecarbonique** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHC}_6\text{H}_4[4]\text{COOH}$, F. 193°; il conduit à la benzidine par transposition et élimination de CO_2 (A. 303, 384).

La réduction des chlorhydrate et nitrate de l'acide diazobenzoïque conduit aux acides *o*-, *m*-, *p*-hydrazinobenzoïques $\text{NH}_2\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$; *o*-cyanophénylhydrazine $\text{NH}_2\text{NH}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$, F. 153°, réduction de l'*o*-diazobenzonitrile; elle semble se former également dans la réduction de la phéno- β -triazone-oxime



$\text{SO}:\text{NNHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, F. 155°, 231°, 258° (B. 27, 2555). Acide benzylidène-*o*-hydrazinobenzoïque $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{NNH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, F. 224°; il se réduit, par action de l'amalgame de sodium, en acide *o*-benzylhydrazinobenzoïque $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHNHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, F. 134° (décomp.) Chauffé directement ou avec POCl_3 à pression ordinaire, l'acide *o*-hydrazinobenzoïque fournit un anhydride interne: lacta-

zame *o*-hydrazinobenzoïque $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array}$, F. 242° (décomp.), tandis que,

chauffé avec POCl_3 sous pression, il conduit au chlorindazol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CCl} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array}$ (B. 35, 2315).

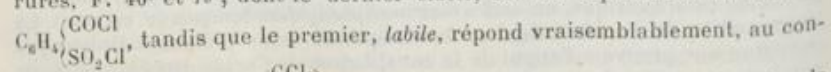
13. Acides phosphinobenzoïques. — Triméthylphospho-*p*-benzobétaine

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{[1]CO} \\ \diagup \\ \text{[4]P}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ O; on l'obtient par oxydation permanganique en milieu alcalin du chlorure de *p*-tolyltriméthylphosphonium; la triméthylphosphotolubétaine s'obtient d'une manière analogue, à partir du chlorure de triméthylxylylphosphonium (B. 31, 2319).

14. Acides sulfobenzoïques, acides benzoïques sulfonés.

La sulfonation de l'acide benzoïque par les vapeurs d'anhydride sulfurique conduit principalement à l'acide méta, à côté d'une petite quantité d'acide para (A. 178, 279). Les trois acides benzoïques monosulfonés se forment par oxydation permanganique des trois acides toluène-sulfoniques. Si, au lieu de partir des acides libres, on oxyde les toluènes-sulfamides, on obtient en partant des *m*- et *p*-toluènesulfamides les acides *m*- et *p*-sulfaminobenzoïques, tandis que l'*o*-toluène-sulfamide conduit à la sulfimide benzoïque ou acide anhydro-sulfaminobenzoïque, plus connu sous le nom de *saccharine*, (B. 12, 469) et qui se saponifie par action de l'acide chlorhydrique avec production d'acide *o*-sulfobenzoïque. Les acides *o*- et *p*-sulfobenzoïques prennent simultanément naissance par ébullition de *m*-nitrobenzènesulfonate de potassium avec une solution aqueuse de cyanure de potassium; comme dans la formation des acides chlorobenzoïques par action de KCN sur les nitrobenzènes halogénés (p. 328), le groupement CN qui se fixe dans la molécule ne prend pas exactement la place du groupement nitré qu'il déplace (C. 1905 II, 230).

Acide *o*-sulfobenzoïque, acide benzoïque *o*-sulfoné $\text{SO}_2\text{H}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$, F. 141° (anhydre); il jouit de propriétés voisines de celles de l'acide *phthalique* (v. ce nom); en particulier, il fournit des *phthaléines* (v. ce nom; C. 1898 II, 717, 1105), un anhydride et une imide. Par action de PCl_5 , on obtient deux chlorures, F. 40° et 79°, dont le dernier *stable*, semble répondre à la formule



l'éthylate de sodium, à l'o-sulfobenzoate neutre d'éthyle, E. 22 212°; l'ammoniaque réagit sur le chlorure symétrique (F. 79°), en fournissant la sulfimide benzoïque (v. plus loin); dans le cas du chlorure dissymétrique au contraire, on obtient principalement l'acide o-cyanobenzènesulfonique $\text{CN}[\text{1}]\text{C}_6\text{H}_4[\text{2}]\text{SO}_3\text{H}$, F. 279° (chlorure, F. 67,5°), qui prend également naissance à partir de l'acide o-anilinesulfonique (p. 199) par l'intermédiaire de son dérivé diazoïque (B. 28, R. 751). Les chlorures se combinent à l'aniline en fournissant l'anile o-sulfo-

benzoïque $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \text{NC}_6\text{H}_5$, F. 190°; la s-dianilide $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CONHC}_6\text{H}_5)\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, F. 195°, et l'as-dianilide $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2 \end{matrix} \text{O}$, F. 270-280° (décomp.); ces

deux derniers composés fournissent, par action de POCl_3 , le dianile $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2 \end{matrix}$, F. 189°. Le chlorure labile fournit par réduction la sulfobenzide (p. 278), le chlorure stable l'acide thiosalicylique $\text{SH.C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (p. 365); par condensation avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium, on obtient principalement le produit symétrique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$; il se forme simultanément dans cette réaction un dérivé asymétrique du tri-

phénylméthane ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C.C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O}$ (B. 31, 1648; C. 1906 II, 329). PCl_5 réagit sur les acides p-nitro- et p-bromo-o-sulfobenzoïques en donnant naissance à deux dichlorures isomères qui montrent des différences analogues dans les réactions auxquelles ils participent (C. 1904 I, 274, 369).

Anhydride o-sulfobenzoïque, F. 118°; il se forme par action du chlorure d'acétyle sur l'acide et se condense avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium en fournissant l'acide benzophénone-o-sulfonique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ (B. 33, 3486); l'acide phénylsulfone-o-benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, F. 268°, se forme par oxydation de la phényl-o-tolylsulfone (C. 1901 I, 692).

Chlorure d'o-sulfobenzoate monométhylique $\text{SO}_2\text{Cl.C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$, F. 65°; il prend naissance par action du chlore sur l'o-sulfinobenzoate monométhylique $\text{SO}_2\text{H.C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$, F. 99°, que l'on obtient lui-même par diazotation de l'éther anthranilique et substitution du groupement diazoïque par le reste sulfonique (p. 148) (C. 1901 II, 961).

Acide o-sulfaminobenzoïque $\text{NH}_2\text{SO}_2[\text{2}]\text{C}_6\text{H}_4[\text{1}]\text{CO}_2\text{H}$; il fond à 153-155° en se transformant en sulfimide. Ethers méthylique et éthylique, F. 119° et 84° (C. 1899 I, 1093). L'acide se forme par oxydation de l'o-toluène-sulfamide à l'aide de ferriocyanure de potassium (B. 19, R. 689) et par action des alcalis à chaud sur son anhydride interne. L'acide sulfobenzoïque fondu avec le sulfocyanate d'ammonium donne naissance à l'acide o-benzaminosulfonique isomère $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CONH}_2)\text{SO}_3\text{H}$, F. 194°, que l'hypobromite de potassium transforme en acide o-sulfanilique (B. 29, R. 102).

Sulfimide benzoïque, acide o-anhydrosulfaminobenzoïque $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2 \end{matrix} \text{NH}$,

saccharine, F. 220°. La saccharine a été obtenue pour la première fois par J. Remsen et C. Fahlberg. Sa préparation a été précédemment indiquée. On l'obtient également par action de NH_3 sur le produit d'action de PCl_5 sur l'acide o-benzaldéhyde-sulfonique (p. 292) et oxydation ultérieure à l'air (C. 1898 I, 540), ou en chauffant l'acide o-sulfinobenzoïque (v. plus haut) avec l'hydroxylamine (B. 32, 1144). On la fabrique industriellement en quantités considérables par suite de son emploi comme matière sucrée: son pouvoir sucrant est en effet 500 fois plus considérable que celui du sucre de canne. La saccharine est peu soluble dans l'eau et jouit de propriétés analogues

à celles de la succinimide et de la phtalimide; c'est un acide fort donnant des sels d'imide parmi lesquels le sel de sodium soluble dans l'eau $C_6H_4 \begin{matrix} (1)CO \\ (2)SO_2 \end{matrix} \rangle NNa$ possède un pouvoir sucrant qui atteint 400 fois celui du saccharose; ce sel se combine aux dérivés halogénés tels que le chlorure de benzyle, le chlorure d'acétyle, en fournissant des dérivés à l'azote de la saccharine (B. 25, 1737; 29, 1048). Le pentachlorure de phosphore réagit à 180° sur la saccharine en conduisant au chlorure de pseudosaccharine $C_6H_4 \begin{matrix} (1)CCl \\ (2)SO_2 \end{matrix} \rangle N$, F. 449° et à 70-75° en fournissant le chlorure d'acide o-cyanobenzènesulfonique (p. 345) (B. 29, 2295; C. 1906 I, 1609). La saccharine se combine aux phénols et aux aminophénols en donnant naissance à des matières colorantes du type des phtaléines: les saccharéines (C. 1897 II, 847; 1899 I, 718).

Tous les acides alcoylsulfobenzoïques qui renferment leur groupement SO_2H en position ortho par rapport au groupement carboxyle sont susceptibles de fournir des sulfimides ou imides sulfocarboniques (B. 25, 1737).

Ethers-sels neutres et acides des acides o- et p-sulfobenzoïques, v. M. 23, 1093.

Acide [3,5]-disulfobenzoïque; on l'obtient en chauffant l'acide benzoïque avec de l'acide sulfurique fumant (70 p. 100 de SO_3) en tube scellé à 250° (B. 35, 2305). **Acide [2,4]-disulfobenzoïque,** à partir de l'acide 2,4-toluédisulfonique (B. 14, 1205).

Acide diphénylsulfone-o-monocarbonique $C_6H_5SO_2 \begin{matrix} (2) \\ (1) \end{matrix} C_6H_4 \begin{matrix} (1)COOH \\ (2) \end{matrix}$, F. 444°; on l'obtient par oxydation permanganique de la phényl-o-tolylsulfone et de l'acide phénylthiosalicylique (p. 365) ou en chauffant les sels de potassium des acides o-chlorobenzoïque et benzènesulfonique en solution dans l'eau ou dans l'alcool amylique en présence de cuivre. Par action de l'acide sulfurique à chaud, l'acide se transforme en benzophénone-sulfone $C_6H_5 \begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix} \rangle C_6H_5$ (v. ce nom) (B. 38, 729; C. 1905 I, 1394).

16. Alcools phénols (oxyphénylparaffiniques) et produits d'oxydation correspondants.

1. Monoalcools phénols.

Les alcools phénols monovalents renferment dans leur molécule, outre un oxhydyle alcoolique, un ou plusieurs oxhydyles phénoliques fixés sur le noyau benzénique qui leur communiquent les propriétés des phénols ordinaires. Plusieurs des alcools appartenant à ce groupe sont des produits de transformation simple de matières végétales connues depuis longtemps. D'autre part, un certain nombre de mono- et dioxyphényl-éthylamines présentent un intérêt spécial par suite de leur action physiologique énergique et de leur préexistence dans le règne végétal et le règne animal (v. p-oxyphényléthylamine et hordénine).

Modes de formation. — Plusieurs des méthodes de formation des alcools benzyliques conduisent également aux alcools phénols: 1. Réduction des aldéhydes et cétones correspondantes; 2. Action des alcalis caustiques sur les aldéhydes; 3. Action de l'amalgame de sodium sur les amides (B. 24, 175). 4. On peut passer des alcools benzyliques aux alcools

phénols par diazotation des amines alcools correspondantes et dédoublement des diazoïques formés. *Méthodes synthétiques* : 5. Action du chlorure de méthylène (B. 13, 435) ou de la formaldéhyde et de la soude caustique (B. 27, 2411; 35, 3844; J. pr. Ch. [2] 50, 225; B. 40, 2524) sur les phénols; les phénols renfermant des groupes négatifs (par exemple NO₂, Cl, CHO, COOH) se condensent avec la formaldéhyde en présence d'acide chlorhydrique en conduisant à des chlorures d'oxybenzyle dans lesquels l'atome de chlore peut être très facilement substitué par les groupements OH ou OR (B. 34, 2455; C. 1902 II, 894); 6. Action des dérivés organomagnésiens mixtes sur les éthers d'acides phénolcarboniques. On peut rapprocher du mode de formation 5 des alcools phénols la formation synthétique des oxybenzylamines acidylées par condensation des phénols avec les N-méthylolacylamides RCONHCH₂OH (A. 343, 215).

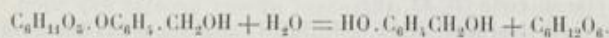
Alcools monoxybenzylques HOC₆H₄CH₂OH. — Les trois isomères que la théorie permet de prévoir sont connus; on les obtient par réduction des aldéhydes correspondantes à l'aide d'amalgame de sodium; le plus connu est l'alcool *o*-oxybenzylque ou *saligénine* :

Alcool *o*-oxybenzylque, F. 82°.

Alcool *m*-oxybenzylque, F. 67°.

Alcool *p*-oxybenzylque, F. 110°.

Saligénine, alcool *o*-oxybenzylque; elle a été tout d'abord obtenue à côté de glucose par dédoublement du glucoside correspondant, la salicine (v. ce nom), à l'aide d'*émulsine* (v. t. I), de *ptyaline* ou des acides étendus (Piria, 1845, A. 56, 37) :



La saligénine se prépare, d'autre part, par les méthodes générales à partir de l'aldéhyde *salicylique*, de l'amide *salicylique*, de l'alcool *o*-aminobenzylque et du phénol.

Elle est très soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau chaude; ses solutions sont colorées en bleu foncé par le perchlorure de fer. Les acides la transforment en un produit résineux, la *salirétine* (de *ἐπιπέτης*, résine). Un certain nombre d'éthers-oxydes et de produits de substitution de la saligénine ont pu être obtenus à partir des dérivés salicyliques correspondants.

***o*-Oxybenzylamine**, *salicylamine*, F. 121° (B. 23, 2744). ***o*-Oxybenzylaniline**, F. 108°; on l'obtient par condensation de l'anhydroformaldéhyde-aniline (p. 105) avec le phénol (C. 1900 II, 457; A. 315, 138). Les dérivés *o*-acétylés des *o*-oxybenzylamines et *o*-oxybenzylanilines sont instables et se transposent spontanément en dérivés *N*-acétylés isomères (A. 332, 159), v. p. 225 et 277. L'acétylation des *o*-oxybenzylanilines substituées détermine des empêchements stériques (B. 32, 2057).

Alcool anisique, alcool *p*-méthoxybenzylque CH₃O[4]C₆H₄[1]CH₂OH, F. 45° E. 259°; il se forme par action de la potasse alcoolique sur l'anisalaldéhyde (v. ce nom) qu'il régénère par oxydation.

***p*-Homosaligénine** CH₃[5]C₆H₃[2](OH)CH₂OH, F. 105°; on l'obtient à partir du *p*-crésol par le mode de formation 5 (v. plus haut; B. 42, 2339).

Alcool *p*-thymotinique CH₃[2]C₂H₄[5]C₆H₃[4]OH[1]CH₂OH, F. 120° (B. 27, 2412).

Alcool o-oxyphényléthylique $\text{HO}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, E. 12 169°; il se forme, à côté d'acide o-oxyphénylacétique, par dédoublement de la coumarone $\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}:\text{CH}$ (v. ce nom), à l'aide de potasse alcoolique; le bromure correspondant donne naissance, par action de la soude caustique, à l'éther oxyde interne l'*hydrocoumarone* $\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, E. 188°, que l'on obtient également par hydrogénation de la coumarone à l'aide de sodium et d'alcool ou par cyclisation de l'oxyde de brométhyle et de bromophényle $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ à l'aide de sodium (B. 36, 2873).

o-Oxyphényléthylamine $\text{HO}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; chlorhydrate, F. 153°; il se forme par dédoublement de l'hydrazide de l'acide mélilotique. L'iodométhylate quaternaire de la base que l'on obtient par action de CH_3I , F. 218°, perd de la triméthylamine lorsqu'on la chauffe avec la soude caustique en se transformant en *hydrocoumarone* (v. plus haut (B. 38, 2067).

p-Oxyphényléthylamine $\text{HO}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, F. 162°, principe constituant actif de l'ergot de seigle; elle jouit de propriétés vasoconstrictives analogues à celles de l'*adrénaline* (v. ce nom). Elle se forme, par perte de CO_2 , à partir de la tyrosine (v. ce nom), produit important de dédoublement des matières albuminoïdes, par putréfaction ou action de la chaleur. On l'obtient synthétiquement par réduction du cyanure de p-oxybenzyle ou par réduction, suivie de saponification iodhydrique, de l'anisylidène-nitrométhane $\text{CH}_3\text{O}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}:\text{CHNO}_2$ (B. 42, 4778). Par méthylation de la méthoxyphényléthylamine et saponification iodhydrique du groupe méthoxyle, on obtient la p-oxyphényldiméthyléthylamine :

p-Oxyphényldiméthyléthylamine, *hordéine* $\text{HO}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, F. 147°, alcaloïde constituant le principe actif de l'orge germé (B. 43, 306).

p-Oxyphénylisopropylamine $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$, F. 126°, réduction de la p-oxyphénylacétoxime (B. 43, 192).

o-Oxyphényléthylcarbinol $\text{HO}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$, E. 0.25 125-130°; on l'obtient par réduction de l'o-oxyphényléthylcétone et, synthétiquement, par action du zinc-éthyle sur la tétracétylhélicine (p. 354) (C. 1902 II, 214; B. 36, 2575).

o-Oxyphényldiéthylcarbinol $\text{HO}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, F. 57°, action de $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ sur l'éther salicylique; il perd facilement de l'eau en se transformant en phénol éthylénique (C. 1903 I, 1222).

Alcool o-chloro-p-oxybenzylique et **alcool p-chloro-o-oxybenzylique** $\text{ClC}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$; **alcools o-nitro-p-oxy-** et **p-nitro-o-oxybenzylique**; on les obtient sous formes d'éthers halogénés très facilement saponifiables (v. plus loin pseudophénols halogénés) par action de la formaldéhyde et des hydracides sur les chloro- et nitrophénols. La p-aminosaligénine $\text{NH}_2[4]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{OH}[1]\text{CH}_2\text{OH}$ qui se forme par réduction de l'alcool p-nitro-o-oxybenzylique est employée sous le nom d'*édinol* comme révélateur photographique (B. 34, 2435; C. 1902 II, 394, 1439).

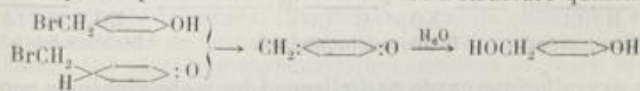
Dérivés halogénés alcooliques des pseudophénols, méthylènequinones, quinols.

Dérivés halogénés alcooliques des pseudophénols. Un certain nombre d'éthers des hydracides avec les alcools phénols, en particulier les bromures ou chlorures d'o- et p-oxybenzyle dans lesquels les atomes d'hydrogène du noyau sont substitués par le chlore ou le brome jouissent de propriétés caractéristiques. Ces composés prennent naissance : 1. par action de HBr sur les

alcools phénols correspondants; 2. par fixation de HBr ou Br₂ sur les vinyl-phénols; 3. par bromuration des o- et p-alcoylphénols:

Chlorure d'o-oxyrésityle C₆H₃(3,5)(CH₂)₂(2,1)(OH)CH₂Cl, F. 58°. **Chlorure d'o-oxyisoduryle** C₆H₃(3,5,6)(CH₂)₂(2,1)(OH)CH₂Cl, F. 100°. **Bromure de m-bromo-o-oxybenzyle** C₆H₃(3)Br(2,1)(OH)CH₂Br, F. 98°. **Bromure de m,m-dibromo-o-oxybenzyle** C₆H₃(3,5)Br₂(2,1)(OH)CH₂Br, F. 117°. **Bromure de tribromo-o-oxybenzyle** C₆H₃(3,5)Br₃(2,1)(OH)CH₂Br, F. 134°. **Bromure de tétrabromo-o-oxybenzyle** C₆Br₄(2,1)(OH)CH₂Br, F. 156°. **Bromure de dibromo-o-oxyrésityle** C₆Br₂(CH₂)₂(2,1)(OH)CH₂Br, F. 150°. **Bromure de bromo-o-oxyisoduryle** C₆Br(CH₂)₂(2,1)(OH)CH₂Br, F. 142°. **Bromure de m,m-dibromo-p-oxybenzyle** C₆H₃Br₂(4,1)(OH)CH₂Br, F. 150°. **Bromure de dibromo-p-oxypseudocumyle** C₆Br₂(CH₂)₂(4,1)(OH)CH₂Br, F. 126°. **Bromure de dibromo-p-oxymésityle**, F. 147°. **Bromure de tétrachloro-p-oxybenzyle** C₆Cl₄(4,1)(OH)CH₂Br, F. 160°; chlorure, F. 146°. **Penta-, hexa- et heptabromo-p-éthylphénol** C₆HBr₄(4,1)(OH)CHBr*CH₂Br, C₆HBr₅(4,1)(OH)CHBr*CHBr₂ et C₆Br₆(4,1)OHCHBr*CHBr₂; **tétrabromisoéugénol** C₆HBr₄(3)OCH₂(4,1)(OH)CHBr*CHBrCH₃; **heptabromo-p-isopropylphénol** C₆Br₇(2,1)(OH)CBr*(CHBr₂)CH₃, F. 183°, etc.

Ces composés sont insolubles dans les alcalis et l'atome de brome qui se trouve fixé dans la chaîne latérale possède une mobilité anormale: sous l'influence de l'eau, des alcools, de l'acide acétique, des amines, du cyanure ou du sulfhydrate de potassium, il est en effet substitué par les restes OH, OR, OCOCH₃, NH₂, CN, SH. Ils se combinent, d'autre part, directement et sans qu'il soit nécessaire de recourir aux agents de condensation, aux phénols et aux amines tertiaires du type de la diméthylaniline en donnant naissance à des dérivés du diphenylméthane. Les sulfo-cyanates, acétates et dérivés nitrés, par exemple C₆Br₂(CH₂)₂(4,1)(OH)CH₂NO₂, correspondant aux dérivés halogénés alcooliques des alcools phénols, jouissent de propriétés analogues (B. 34, 4264; v. également dibromures de propénylphénols). Par suite de leur insolubilité dans les alcalis, on considère ces composés comme des dérivés de *pseudophénols* et on explique leurs propriétés caractéristiques de la façon suivante: pour des raisons encore inconnues, les groupements CH₂Br- (ou CHBr-) se trouvent rapprochés de l'oxydyle en position para ou ortho au point que, dans la plupart des réactions, il se produit tout d'abord une élimination d'HBr avec formation de *méthylènequinone* ou *quinone-méthanes*, composés doués d'une activité toute particulière (B. 36, 2336) et qui réagissent ultérieurement en fixant les différents réactifs; on peut également envisager les bromures de pseudophénols comme des dérivés à structure quinonique



Bromures de pseudophénols. Méthylènequinones. Alcools phénols.

En ce qui concerne leurs autres propriétés chimiques, les pseudophénols correspondent absolument aux phénols ordinaires et peuvent en particulier se transformer facilement en dérivés acidyliés et en uréthanes.

Méthylènequinones. — Les méthylènequinones dont on admet la formation comme produits intermédiaires dans toutes les réactions des pseudophénols halogénés s'obtiennent par action de l'acétate de soude dissous ou des alcalis caustiques étendus sur les bromures d'o- et p-pseudophénols. Les o-méthylènequinones se forment beaucoup plus facilement que les isomères para: les p-méthylènequinones ne peuvent pas en général être isolées dans le cas des bromures de pseudophénols les plus simples; elles se décomposent, d'une part, en produits polymères insolubles dans les alcalis, d'autre part, en pro-

duits de condensation solubles dans les alcalis, par exemple dérivés du p₂-dioxydiphénylméthane. Par contre, les pseudobromures du p-éthylphénol, de l'isoeugénol et du p-isopropylphénol (v. plus haut) conduisent à des dérivés de la p-éthylidène-, de la p-propylidène- et de la p-isopropylidène-quinone. Les méthylènequinones sont des substances jaunes qui, à la lumière ou par action des acides, se transforment facilement en produits de polymérisation incolores. Au point de vue chimique, il existe une différence essentielle entre les o- et p-méthylènequinones. Tandis, en effet, que les combinaisons para se combinent très facilement à l'eau, aux alcools, à l'acide acétique, aux hydracides, en conduisant aux dérivés correspondants des alcools phénols, les o-méthylènequinones, au contraire, sont complètement indifférentes vis-à-vis de ces réactifs de telle sorte que ces derniers composés peuvent à peine être décelés parmi les produits intermédiaires qui se forment dans les réactions des dérivés o-halogénés des pseudophénols (v. plus haut).

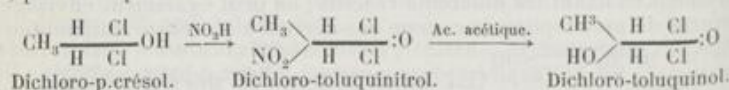
o-Isodurylènequinone CH₂:[1]C₆H(CH₃)[2]:O, F. 120°. **Tétrabromo-o-méthylènequinone** CH₂:[1]C₆Br₃[2]:O, F. vers 130°. **Bromo-o-isodurylènequinone** CH₂:[1]C₆Br(CH₃)[2]:O, F. 155°. **Dibromodiméthyl-o-méthylènequinone** CH₂:[1]C₆Br₂(CH₃)₂[2]:O, F. 168°. **Hexabromo-p-éthylidènequinone** CHBr₂CH:[1]C₆Br₃[4]:O; **tribromométhoxy-p-propylidènequinone** CH₃CHBrCH:[1]C₆HBr₂(OCH₃)[4]:O; **heptabromo-p-isopropylidènequinone** CH₃(CHBr₂)C:[1]C₆Br₃[4]:O, F. 185°.

V. également les méthylènequinones beaucoup plus stables des séries du di- et triphénylméthane, par exemple la *diphénylméthylènequinone* ou *quinodiphénylméthane*; les matières colorantes des groupes de la benzophénone et du triphénylcarbinol telles que l'*auramine*, la *rosaniline*, l'*acide rosolique*, etc. doivent être considérées comme des dérivés de la méthylènequinone.

Littérature, v. Auwers, A. 301, 203; 334, 264; 344, 93; B. 32, 2978; 34, 4254; 36, 1878; 38, 3302; 39, 3160; Zincke, A. 320, 145; 322, 174; 329, 1; 349, 67; 350, 269; 353, 357.

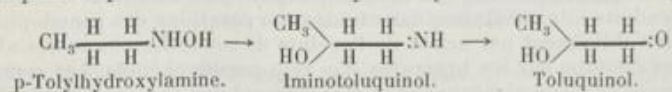
Quinols. — Aux pseudophénols et aux méthylènequinones se rattachent les quinols, composés voisins qui, d'autre part, possèdent des relations étroites avec les quinones proprement dites (p. 250).

Les quinols prennent naissance : 1. par oxydation à l'aide d'acide nitrique ou des oxydes d'azote des p-alcoyl-, p-bromo- ou p-chloro-phénols; il se forme comme produits intermédiaires dans cette réaction des nitrocétones ou quinitols, par exemple



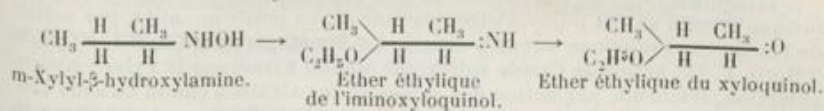
L'acide oxysulfurique oxyde partiellement les p-alcoylphénols non substitués tels que le p-crésol, le 2,4-xylénol, etc... en fournissant de petites quantités de quinols (B. 36, 2028).

2. Les termes les plus simples de cette série s'obtiennent par transposition, sous l'influence de l'acide sulfurique, des p-alcoylphénylhydroxylamines (p. 89); on obtient comme produits intermédiaires dans cette réaction des iminoquinols qui se transforment en quinols par élimination de NH₃:



D'une manière analogue, les p-alcoylphénylhydroxylamines, chauffées avec l'acide sulfurique alcoolique, donnent naissance à des éthers des iminoqui-

nols et à des éthers de quinols :

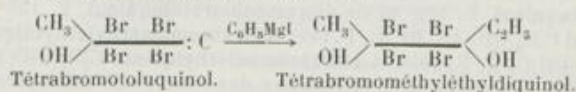


3. Les quinols se forment en petite quantité par action de l'iodeure de méthylmagnésium sur les quinones.

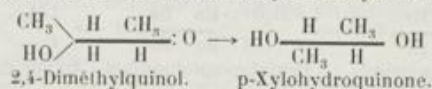
Les quinols sont des composés incolores solubles dans les alcalis et susceptibles d'être acidylés ; ils se réduisent très facilement en p-alcoylphénols d'où on peut partiellement les régénérer par oxydation (v. plus haut).

Les quinols simples se combinent à deux molécules d'hydroxylamine, d'une manière analogue aux cétones α, β-éthyléniques, en conduisant à des β-hydroxylaminooximes (comp. t. I) ; avec la phénylhydrazine, on obtient, suivant les conditions dans lesquelles on se place, soit des dérivés phénylhydraziniques, des diphenylhydrazones de dicéto-oxytétrahydrobenzènes ou, par élimination de 2H₂O, des dérivés azoïques.

Les quinols donnent naissance, par action des dérivés organomagnésiens mixtes, à des diquinols, v. mode de formation 3.



Les quinols jouissent de la propriété caractéristique de donner lieu à des migrations atomiques intramoléculaires, parmi lesquelles celle qui conduit aux hydroquinones, par migration du groupe alcoyle en para sous l'influence de l'acide sulfurique, mérite une mention spéciale, par exemple :



Dans le cas des éthers oxydes de quinols, cette transposition s'effectue dans deux sens : sous l'influence de l'acide sulfurique alcoolique à chaud, on obtient en effet, à côté des éthers oxydes de l'hydroquinone, par migration du groupe alcoyle des éthers oxydes de la résorcine.

Les méthylquinols halogénés, chauffés avec l'acide sulfurique concentré, perdent une molécule de formaldéhyde en se transformant en p₂-dioxydiphénylméthane. Les alcools p-oxybenzyliques isomères et leurs dérivés, les bromures de pseudophénols, jouissent des mêmes propriétés et donnent lieu à une réaction analogue dans laquelle on peut admettre la formation intermédiaire probable de méthylènequinones (A. 356, 124). Le tétrabrométhylquinol se transforme par action de SO₂H₂ concentré en tribrométhylquinone (A. 341, 262).

Dans les quinols halogénés, l'atome d'halogène qui se trouve en position ortho par rapport au groupement quinol est substitué facilement par les groupements OH, NHC₆H₅, etc... (analogie avec le chloranile, (p. 255).

Le nitrochloro-p-crésol, chauffé avec l'acide nitrique, fournit, au lieu du quinol attendu, la nitrochlorotoluquinone, par transposition du quinol en hydroquinone et oxydation ultérieure. Les nitrobromo et nitrodibromo-p-crésols jouissent de propriétés analogues (A. 341, 310). Suivant la structure des quinols, la migration atomique peut d'ailleurs s'effectuer dans un sens différent (comp. B. 35, 443).

du
nol.
éri-
Les
tion
res-
p- et
om-
des.
thy-
ces
clés
des

ène-
[1]
Br₂
tri-
pta-

s du
odi-
e et
etc.

34.
349.

t les
oites

e ou
orme
quini-

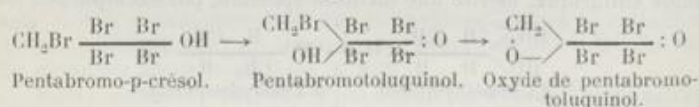
bsti-
uan-

tion.
ines
des

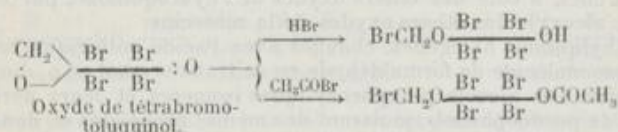
avec
qui-

p-Toluquinol $\text{CH}_3(\text{OH})[4]\text{C}_6\text{H}_3:\text{O}$, F. 75°; on l'obtient par action de l'acide sulfurique étendu sur la p-tolyhydroxylamine et, en petite quantité, par action de l'acide oxysulfurique sur le p-crésol. **2,4-Diméthylquinol** $\text{CH}_3(\text{OH})[4]\text{C}_6\text{H}_3[2](\text{CH}_3):\text{O}$, F. 73°, action de l'acide sulfurique étendu à froid sur la xylyl- β -hydroxylamine; il fournit, par action des acides et des alcalis à chaud ou sous l'influence de la lumière, la p-xylohydroquinone (p. 351). **Éther oxyde éthylique du 2,4-diméthylquinol** $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)[4]\text{C}_6\text{H}_3[2](\text{CH}_3):\text{O}$, E. 12 94°. **Éther oxyde éthylique de l'imino-2,4-diméthylquinol** $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)[4]\text{C}_6\text{H}_3[2](\text{CH}_3):\text{NH}$, E. 11 98°, action de l'acide sulfurique alcoolique sur la m-xylyl- β -hydroxylamine. **Mésitylquinol** $\text{CH}_3(\text{OH})[4]\text{C}_6\text{H}_2[2,6](\text{CH}_3)_2:\text{O}$, F. 46°; il conduit, par action de la mésitylhydroxylamine et transposition ultérieure, à la cumohydroquinone. **[2,4,5]-Triméthylquinol**, F. 416°, action de l'acide oxysulfurique sur le pseudocuménol et action de CH_2MgI sur la p-xyloquinone (B. 36, 2038). **Di-, tri- et tétrachlorotoluquinol**, F. 423°, 90° et 166°; on les obtient par action de l'acide nitrique sur les di-, tri- et tétrachloro-p-crésols, soit directement, soit à partir des quinotols primitivement formés (modes de formation 4). **Di-, tri- et tétrabromotoluquinol**, F. 134°, 128° et 205°; par action de l'acide chlorhydrique alcoolique, deux atomes de brome du tétrabromotoluquinol, un atome de brome du tribromotoluquinol sont substitués par le chlore avec formation respective de **dibromodichlorotoluquinol**, F. 162° et de **dibromochlorotoluquinol**, F. 135°. **Tétrabrométhylquinol** $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})[4]\text{C}_6\text{Br}_4:\text{O}$, F. 140°. **Tétrabromométhyléthylidiquinol** $\text{CH}_2(\text{OH})[1]\text{C}_6\text{Br}_4[4](\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$, F. 191° et **tétrabromodiéthylquinol** $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})[1]\text{C}_6\text{Br}_4[4](\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$, F. 180°; ils se forment par action des iodures de méthyl- et d'éthylmagnésium sur le tétrabrométhylquinol.

Les bromures de pseudophénols conduisent, par oxydation nitrique, à des quinols qui, sous l'influence des alcalis ou de l'oxyde d'argent, perdent une molécule d'HBr en fournissant les oxydes correspondants :



Ces oxydes fixent l'acide bromhydrique et le bromure d'acétyle en donnant naissance à des dérivés de l'hydroquinone :



Littérature, v. Auwers, B. 35, 425, 443; Bamberger, B. 33, 3600; 35, 1424, 3886; 36, 1625; 40, 1890, 2236; Zincke, B. 34, 253; A. 328, 261; 343, 100; 341, 309.

Alcools dioxybenzyliques. — Ces alcools ne sont pas connus à l'état libre, mais on obtient, par réduction à l'aide d'amalgame de sodium d'un certain nombre d'acétals aldéhydiques, des dérivés des alcools 2,5-dioxy- et 3,4-dioxybenzyliques. **Alcool diméthylgentisique** $(\text{CH}_3\text{O})_2[2,5]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{OH}$, E. 278°.

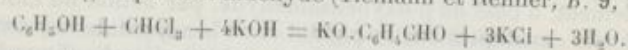
Alcool vanillique $\text{CH}_3\text{O}[3]\text{HO}[4]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{OH}$, F. 115°, à partir de la *vaniline* (p. 356)

Alcool pipéronylique $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{O}[3] \\ \text{O}[4] \end{array} \text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{OH}$, F. 51°, à partir du *pipéronal*

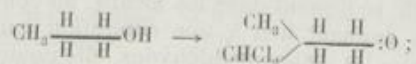
(p. 357). Alcool homopipéronylique $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{O} \{3\} \\ \text{O} \{4\} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, E. 10 156°, v. B. 41, 2752. o-Dioxybenzylamine, F. 168° (B. 27, 1799).

2. Monoaldéhydes phénols.

Les aldéhydes phénols s'obtiennent 1. par oxydation chromique des alcools phénols, 2. par une réaction synthétique importante : action du chloroforme et des alcalis sur les phénols : le chloroforme se fixe en position o- et p- par rapport à l'oxydyle phénolique avec saponification consécutive en groupement aldéhyde (Tiemann et Reimer, B. 9, 1268) :

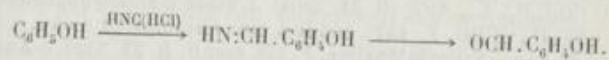


Par action du chloroforme et des alcalis, les o- et p-alcoylphénols fournissent, à côté des aldéhydes phénols, des produits cétoniques chlorés insolubles dans les alcalis, par exemple :

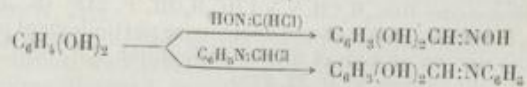


ces composés doivent être considérés comme des dérivés du cétodihydrobenzène et seront étudiés en même temps que ces combinaisons.

3. On obtient synthétiquement des aldéhydes phénols par action de HCN et HCl gazeux sur les phénols ou sur leurs éthers oxydes en présence ou non de chlorure d'aluminium ; il se forme tout d'abord des *aldimines* qui se transforment facilement ensuite en aldéhydes (Gattermann, A. 357, 313) :



Une réaction analogue conduit 3a) par action du fulminate de mercure et d'HCl sur les polyphénols à des oximes d'aldéhydes phénols et 3b) par action de la formanilide et de POCl_3 sur les phénols polyvalents à des phénylimines d'aldéhydes phénols (B. 34, 1441 ; 35, 993) :



Propriétés chimiques. — Les aldéhydes phénols donnent lieu aux mêmes réactions aldéhydiques que la benzaldéhyde. Les oxydants les transforment difficilement en acides phénolcarboniques (v. p. 210) ; elles réduisent la solution ammoniacale d'argent, mais non pas la liqueur de Fehling. Les alcalis caustiques à température de fusion, en présence de PbO_2 les oxydent, au contraire, très facilement en acides phénolcarboniques. Par oxydation à l'aide d'une solution alcaline étendue d'eau oxygénée, les aldéhydes phénols ortho et para se transforment respectivement, par élimination du groupement aldéhyde, en pyrocatechine et hydroquinone (C. 1910 I, 634). Comme les phénols, elles fournissent des phénates alcalins solubles, sur lesquels réagissent les iodures alcooliques ou les sulfates de dialcoyles avec formation d'éthers-oxydes alcooliques.

a. **Aldéhydes monophénols, monoxybenzaldéhydes** $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{CHO}$; les trois isomères que la théorie permet de prévoir sont connus. L'anisaldéhyde, éther méthylique de la p-oxybenzaldéhyde est connue de longue date.

Aldéhyde salicylique, o-oxybenzaldéhyde, E. 196°, D.₁₅ 1,169, contenue dans les huiles volatiles de différentes spirées, par exemple *Spiraea ulmaria*. Elle prend naissance par oxydation de la saligénine (Piria, 1839) et par dédoublement de l'hélicine, produit d'oxydation de la salicine, enfin par réduction du salicylate de sodium à l'aide d'amalgame de sodium en présence d'acide borique libre (B. 41, 4147, 4148). On l'obtient très facilement, à côté de p-oxybenzaldéhyde, par action du chloroforme et des alcalis caustiques sur le phénol et on la sépare de la p-oxybenzaldéhyde par distillation à la vapeur d'eau, l'aldéhyde salicylique étant très facilement entraînable. Assez soluble dans l'eau, sa solution est colorée en violet foncé par le perchlorure de fer (v. saligénine p. 347 et acide salicylique p. 362). Elle se dissout dans les alcalis, au contraire de la p-oxybenzaldéhyde, en donnant lieu à une coloration jaune intense (B. 39, 3087). Comme toutes les orthooxyaldéhydes, elle colore la peau en jaune intense. Les réducteurs la transforment en saligénine, les oxydants en acide salicylique.

Sel de potassium $\text{KO.C}_6\text{H}_4.\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$, tables jaunes; éther méthylique $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4.\text{CHO}$, F. 35°, E. 238°; l'anile de l'o-méthoxybenzaldéhyde $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{NC}_6\text{H}_5$, E.₃₀ 236°, se dédouble, lorsqu'on le chauffe avec l'iode de méthyle, en aldéhyde salicylique et méthylaniline (B. 36, 1537). Ether éthylique, E. 248°. Dérivé acétylé $\text{CH}_3\text{COO.C}_6\text{H}_4.\text{CHO}$, F. 37°, E. 253°. Carbonate $(\text{CHO.C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{CO}$, F. 89° (B. 38, 3631). Glucoside, v. hélicine. **Ether o-aldéhydophénoxycarbonique** $\text{CHO.C}_6\text{H}_4\text{O.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, E.₃₀ 197° (B. 31, 2804). L'acide o-aldéhydophénoxyacétique $\text{CO}_2\text{H.CH}_2\text{O}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CHO}$, F. 132°, conduit, par élimination d'eau, à l'acide coumarilique (v. ce nom). **Salicylaldoxime**, F. 57°, comp. B. 22, 3320. **o-Anisaldoxime** $\text{CH}_3\text{O}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH:N(OH)}$, F. 92°; on l'obtient également à côté de p-anisaldoxime par action de fulminate de mercure sur l'anisol en présence de chlorure d'aluminium hydraté (B. 23, 2741; 36, 648). **Salicylhydramide** $(\text{C}_7\text{H}_8\text{O})_2\text{N}_2$, F. 167° (C. 1899 II, 827; 1900 I, 423). **Salicylhydrazone** $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{CH:NNH}_2$, F. 96°; o-oxybenzylidène-azine $\text{HOC}_6\text{H}_4.\text{CH:N:N:CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$, F. 213° (B. 31, 2806). **Phénylhydrazone**, F. 142°, E.₂₈ 234°; elle se décompose partiellement par distillation à pression ordinaire en aniline et nitrile salicylique $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CN}$ (B. 36, 580). Aldéhydes nitrosalicyliques, v. B. 22, 2339.

m-Oxybenzaldéhyde, F. 104°, E. 240°; on l'obtient par réduction de l'acide m-oxybenzoïque à l'aide d'amalgame de sodium (B. 14, 969) et à partir de la m-nitrobenzaldéhyde (B. 15, 2045). Oxime, F. 87°. Phénylhydrazone, F. 130° (B. 24, 826). Nitro-m-méthoxybenzaldéhydes, v. B. 18, 2572.

p-Oxybenzaldéhyde, F. 116°, sublimable; elle prend naissance, à côté d'aldéhyde salicylique (v. ce nom), par action du chloroforme et des alcalis caustiques sur le phénol (p. 353), et à partir de la p-aminobenzaldéhyde (J. pr. Ch. [2], 57, 535). Oxime, F. 63°. Phénylhydrazone, F. 178°. Dérivés halogénés des p-oxybenzaldéhydes, v. B. 29, 2302, 2355. L'éther méthylique correspondant ou anisaldéhyde se prépare très facilement:

Aldéhyde anisique, anisaldéhyde, p-méthoxybenzaldéhyde $\text{CH}_3\text{O}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CHO}$, E. 248°, D.₁₅ 1,128. L'aldéhyde anisique se forme par oxydation nitrique ou chromique de l'anéthol (v. ce nom) contenu dans un certain

nombre d'huiles essentielles : *essences d'anis, d'estragon, de fenouil* (C. 1900 I, 255).

p-Anisaldoxime, F. 64°; elle se forme à côté d'o-anisaldoxime et de nitrile p-anisique par action du fulminate de mercure sur l'anisol en présence de chlorure d'aluminium hydraté. p-Ethoxybenzaldoxime (C₈H₈O)₂C₆H₄CH:NOH, deux modifications : F. 118° et 157°; on l'obtient par action du fulminate de mercure sur le phénétol en présence de chlorure d'aluminium (B. 36. 648, 650). Chlorure d'anisylidène CH₃O.C₆H₄.CHCl₂, F. 20° (B. 41, 2334).

Aldéhydes phénols homologues. — On les obtient à partir des phénols correspondants par les méthodes de Reimer et de Gattermann (p. 353) :

| | F. | E. |
|------------------------------------|---|--------------------------|
| Aldéhyde o-homosalicylique . . . | CH ₃ [3]C ₆ H ₄ [2]OH[1]CHO | 17° 208° ¹⁾ . |
| Aldéhyde α-m-homosalicylique . . | CH ₃ [4]C ₆ H ₃ [2]OH[1]CHO | 59° 222° ²⁾ . |
| Aldéhyde β-m-homosalicylique . . | CH ₃ [6]C ₆ H ₃ [2]OH[1]CHO | 31° 229° ²⁾ . |
| Aldéhyde p-homosalicylique . . . | CH ₃ [5]C ₆ H ₄ [2]OH[1]CHO | 56° 217° |
| Aldéhyde o-homo-p-oxybenzoïque . | CH ₃ [5]C ₆ H ₃ [4]OH[1]CHO | 115° ³⁾ . |
| Aldéhyde p-homo-p-oxybenzoïque . | CH ₃ [2]C ₆ H ₄ [4]OH[1]CHO | 110° |
| Aldéhyde triméthylsalicylique . . | (CH ₃) ₃ [3,5,6]C ₆ H[2]OH[1]CHO | 105° ⁴⁾ . |
| Aldéhyde p-thymotinique | CH ₃ [2]C ₃ H ₇ [3]C ₆ H ₂ [4]OH[1]CHO | 133° ⁶⁾ . |
| Aldéhyde p-carvacrotinique | CH ₃ [5]C ₃ H ₇ [2]C ₆ H ₃ [4]OH[1]CHO | liquide ⁶⁾ . |
| Aldéhyde p-isobutylsalicylique . . | C ₂ H ₁₁ [4]C ₆ H ₃ [2]OH[1]CHO | " 252° ⁷⁾ . |

Littérature :¹⁾ B. 24, 3667; ²⁾ C. 1906 I, 1012; ³⁾ B. 24, 3667; ⁴⁾ B. 18, 2656; ⁵⁾ B. 16, 2097; ⁶⁾ B. 19, 14; ⁷⁾ B. 28, R. 468.

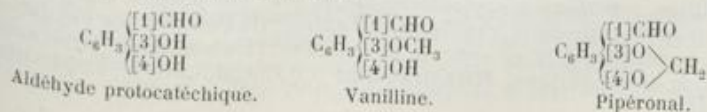
Aldéhyde p-oxymésitylénique (CH₃)₂[3,5]OH[4]C₆H₂CHO, F. 114°, oxydation du mésitol (p. 214) à l'aide de nitrile d'éthyle; oxime, F. 169° (A. 314, 363).

Les o-oxybenzaldéhydes sont plus solubles dans l'eau, moins solubles dans le chloroforme que les p-oxybenzaldéhydes. Les o-oxybenzaldéhydes sont entraînés par la vapeur d'eau, fournissent des combinaisons bisulfittiques peu solubles et se colorent en jaune par addition d'ammoniaque (B. 11, 770); les phénylhydrazones des aldéhydes homosalicyliques et d'autres aldéhydes salicyliques alcoylés dans le noyau sont, chose remarquable, insolubles dans les alcalis (B. 35, 4099).

p-Méthoxyphénylacétaldéhyde CH₃O[4]C₆H₄CH₂CHO; oxime, F. 112°; cette aldéhyde s'obtient par réduction de l'anisylidène-nitrométhane CH₃OC₆H₄CH:CHNO₂ (C. 1902 II, 449).

Aldéhyde p-méthoxyhydratropique CH₃O[4]C₆H₄CH(CH₃)CHO, E. 256°; on l'obtient par oxydation de l'anéthol à l'aide d'HgO et d'iode et transposition du reste aromatique (C. 1902 I, 1056), comp. p. 280 et 293.

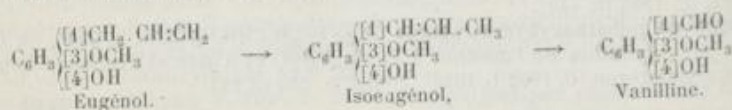
b. Aldéhydes diphénoles, dioxybenzaldéhydes. — Parmi les aldéhydes que l'on obtient synthétiquement par action du chloroforme et des alcalis ou de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique, etc. (p. 353), sur les diphénoles, un certain nombre de dérivés à fonction éther-oxyde de l'aldéhyde protocatéchique se distinguent par leur odeur agréable, par exemple la vanilline et le pipéronal ou héliotropine. Ces deux composés sont fabriqués industriellement :



Aldéhyde protocatéchique, [3,4]-dioxylbenzaldehyde, F. 153° (B. 26, R. 701); on l'a obtenue pour la première fois à partir du pipéronal (p. 357) (Fittig et Remsen, 1871); elle prend d'autre part naissance lorsqu'on chauffe la vanilline, l'isovanilline et l'acide opianique (v. ce nom) avec l'acide chlorhydrique, ainsi que par action de l'eau oxygénée sur les m- et p-oxybenzaldehydes en présence de sels de fer (C. 1904 II, 1631). Synthétiquement, on la prépare par action du chloroforme et des alcalis caustiques sur la pyrocatechine. Elle est très soluble dans l'eau, sa solution est colorée par le perchlorure de fer en vert foncé (p. 237) et réduit la solution ammoniacale d'argent. La potasse fondue oxyde l'aldéhyde protocatéchique en acide protocatéchique. Phénylhydrazone, deux modifications: α - (stable), F. 176°, β - (labile), F. 121-128°. Oxime, F. 150° (B. 29, R. 670). Carbonate $(CO)_2 \cdot C_6H_3CHO$, F. 124°, E. 162°; v. p. 357.

Vanilline, m-méthoxy-p-oxybenzaldehyde, F. 83°, facilement sublimable; principe constituant des gousses de vanille, fruits de *Vanilla planifolia*, dans lesquelles elle se trouve contenue à raison d'environ 2 p. 100 (B. 9, 1287). La vanilline se trouve également contenue dans l'orchidée *Nigritella suaveolens* (B. 27, 3049). On l'a pour la première fois obtenue artificiellement par oxydation chromique de la conférine (v. ce nom) (Tiemann et Haarmann, 1874; B. 7, 613). On obtient comme produit intermédiaire dans cette oxydation, la glucovanilline (v. ce nom) que les acides ou l'émulsine dédoublent en glucose et vanilline (B. 18, 4595, 1637). D'autre part, la vanilline se forme, à côté d'isovanilline (p. 356), par méthylation de l'aldéhyde protocatéchique à l'aide de sulfate neutre de méthyle (C. 1901 II, 517). Synthétiquement, la vanilline a été obtenue à partir du gayacol, à côté de l'aldéhyde m-méthoxy-o-salicylique ou o-vanilline, F. 45°, E. 266°, par action du chloroforme et de la potasse caustique ou de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique (B. 14, 2023; C. 1910 I, 1881).

On la fabrique industriellement en quantités considérables par oxydation de l'isoeugénol que l'on obtient lui-même par transposition de l'eugénol, composé très abondant dans l'essence de girofle; il est nécessaire, dans cette oxydation, de commencer par bloquer l'hydroxyle libre par un reste acide CH_3CO , $C_6H_5SO_2$, etc. :



* La vanilline se dédouble lorsqu'on la chauffe avec l'acide chlorhydrique en aldéhyde protocatéchique et CH_3Cl . Elle se comporte comme une p-oxybenzaldehyde (p. 354) et se transforme, lorsqu'on la fond avec la potasse caustique, en acide protocatéchique; ces deux réactions fixent sa constitution. L'amalgame de sodium réduit la vanilline en alcool vanillique (p. 282), puis en hydrovanilloïne correspondant à l'hydrobenzoïne (p. 282). Vanilline-oxime, F. 117° (B. 24, 3654). Trithiovanilline $[C_6H_5(OH)(OCH_3)CSH]_3$, F. 236° (B. 29, 143).

Isovanilline, p-méthoxy-m-oxybenzaldehyde, F. 116°; elle possède à chaud une odeur voisine de celle de la vanille et de l'anisole. On l'obtient par oxydation de l'acide hespérétinique (v. ce nom) ou en chauffant l'acide opianique (v. ce nom) avec l'acide chlorhydrique. Méthylvanilline $(CH_3O)_2C_6H_3CHO$, F. 42°, E. 283° (B. 11, 662).

Pipéronal, *ether méthylique de l'aldéhyde protocatéchique, héliotropine* ($\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$, F. 37°, E. 263°; on l'a obtenu par oxydation de l'acide pipérique (v. ce nom). Il prend d'autre part naissance par condensation de l'iodure de méthylène avec l'aldéhyde protocatéchique en présence des alcalis. On le prépare industriellement à partir du safrol de la même manière que la vanilline à partir de l'eugénol (p. 356). Il possède une odeur très agréable d'héliotrope. Les oxydants le transforment en acide pipéronylique (p. 370), les réducteurs en alcool pipéronylique (p. 352). Chauffé sous pression vers 190° avec les acides minéraux étendus, il se décompose en aldéhyde protocatéchique et formaldéhyde ou alcool méthylique (C. 1905 II, 1060). Oxime, F. 110°. Phénylhydrazone, F. 100°. Par action de PCl_5 à froid, il fournit le **chlorure de pipéronylidène** ($\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{CHCl}_2$, F. 59°; à chaud, on obtient le **chlorure de dichloropipéronylidène**, *tétrachloropipéronal* ($\text{CCl}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{CHCl}_2$, F. 13°, E. 153°. Ce dernier composé se transforme, sous l'action de l'eau froide, en **carbonate de chlorure d'aldéhyde protocatéchique**, *carbonate de dichlorométhylpyrocatechine* ($\text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{CHCl}_2$, F. 97°, E. 178°, qui se forme aussi directement lorsqu'on chauffe le pipéronal avec le chlorure de thionyle à 220° ou avec le chlorure de soufre; l'acide oxalique anhydre, l'acide formique, etc... le transforment en carbonate d'aldéhyde protocatéchique (p. 356), l'eau chaude en aldéhyde protocatéchique, les réducteurs, enfin, (poudre de zinc et acide acétique) en carbonate d'homopyrocatechine ($\text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$, B. 42, 417). **Bromopipéronal** ($\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CHO}$, B. 24, 2592). **o-Nitropipéronal**; il fournit le bisdioxyméthylène-indigo (B. 24, 617). **Homopipéronal** ($\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, F. 69°, E. 144°; on l'obtient par oxydation du safrol (v. ce nom) à l'aide d'ozone (B. 44, 2731); son oxime, F. 120°, se forme par réduction à l'aide d'amalgame d'aluminium du pipéronylidène-nitrométhane (C. 1902 II, 449).

Aldéhyde nitroprotocatéchique, nitrovanilline, aminovanilline et dérivés, v. C. 1902 II, 31; B. 36, 2930.

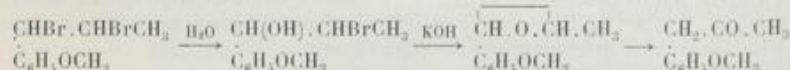
De la même manière que la pyrocatechine conduit à l'aldéhyde protocatéchique, la résorcine, soumise à l'action du chloroforme et des alcalis, ou mieux de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique (B. 32, 279), conduit à l'aldéhyde β -résorcylrique ($(\text{HO})_2[2,4]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CHO}$, F. 135° (v. ombelliférone), l'orcine à l'aldéhyde *orcylrique* ($(\text{HO})_2[2,4]\text{C}_6\text{H}_3[5,1](\text{CH}_3)\text{CHO}$, F. 180°, l'hydroquinone à l'aldéhyde *gentisique* ($(\text{HO})_2[2,3]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CHO}$, F. 99°. Par action d'une grande quantité de chloroforme et de potasse caustique, il se forme simultanément, en solution étendue, des dioxyaldéhydes. Les éthers-oxydes monométhylés de la résorcine et de l'hydroquinone et d'autre part le gayerol fournissent, lorsqu'on les soumet à l'action du chloroforme et des alcalis caustiques, deux aldéhydes dont l'une jouit de propriétés analogues à celles de l'aldéhyde salicylique et renferme le groupement aldéhyde en position ortho par rapport à l'oxydyle phénolique et l'autre renferme le groupement aldéhyde en position para par rapport à l'oxydyle phénolique libre (B. 14, 2024). L'aldéhyde gentisique se forme également par oxydation de l'aldéhyde salicylique à l'aide de persulfate de potassium en solution alcaline (C. 1907 II, 901). — L'anile de l'aldéhyde résorcylrique $\text{C}_6\text{H}_3[2,4](\text{OH})_2\text{CH} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$, F. 126°, s'obtient, d'autre part, par action de la formanilide et de POCl_3 sur la résorcine, l'oxime $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH} \cdot \text{NOH}$ par action de fulminate de mercure et HCl (p. 353).

c. **Tri- et tétraoxybenzaldehydes**. — Le pyrogallol, la phloroglucine et l'oxyhydroquinone, traitées par l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique, donnent naissance aux aldéhydes correspondantes. **Pyrogallolaldéhyde**, *aldéhyde gallique* ($(\text{HO})_3[2,3,4]\text{C}_6\text{H}_2\text{CHO}$, F. 161°. **Phloroglucinealdéhyde**

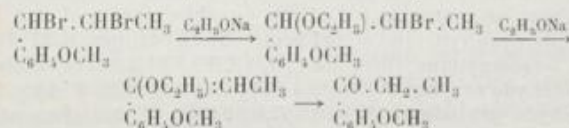
(HO)₃[2,4,6]C₆H₂.CHO, fond en se décomposant. **Oxyhydroquinone-aldéhyde** (HO)₃[2,4,5]C₆H₂.CHO, F. 223° (B. 32, 278); les oximes et aniles de ces aldéhydes ont été obtenues synthétiquement en petites quantités par les méthodes 3a et b (p. 353). L'oxydation de certaines combinaisons organiques aromatiques extraites des substances végétales et renfermant des chaînes latérales acycliques non saturées conduit à des éthers oxydes alcooliques et méthyliques de tri- et tétra-oxybenzaldéhydes (B. 16, 2112; 17, 1086; 24, 3818; 41, 1918). L'émulsine dédouble l'aldéhyde glycosyringique, produit d'oxydation de la *syringine* (v. ce nom) en glucose et 4-oxy-[3,5]-diméthoxybenzaldéhyde, *aldéhyde syringique* (B. 22, R. 107). [2,4,5]-Triméthoxybenzaldéhyde, *aldéhyde asarylique*, F. 114°; on l'obtient par oxydation de l'asarone (propényltriméthoxybenzène) et par action d'acide cyanhydrique, d'HCl et d'AlCl₃ sur l'éther triméthylque de l'oxyhydroquinone (B. 32, 289; B. 39, 1211).

3. Monocétones-phénols.

On obtient les cétones-phénols 1. à partir des aminocétones (B. 18, 2691); 2. à partir des acides β-cétoniques aromatiques (B. 25, 1308); 3. par dédoublement des acides C-alcoylbenzotétroniques sous l'influence des alcalis concentrés (A. 379, 333); 4. à partir des dibromures des propylphénols et de leurs éthers: a) par transformation en bromhydrines et oxydes d'éthylène et transposition de ces derniers composés sous l'influence des acides ou par action directe de la chaleur (B. 38, 3164):



b) par transformation en éthylènebromhydrines et α-éthoxypropénylphénols sous l'influence de l'éthylate de sodium et saponification ultérieure:



En dehors de ces modes de formation, il existe des méthodes de préparation synthétiques qui reposent sur l'introduction de radicaux acides dans les phénols et dans leurs éthers alcooliques. 5. Condensation des phénols avec l'acide acétique et d'autres acides acycliques sous l'influence du chlorure de zinc ou du tétrachlorure d'étain (B. 14, 1566; 23, R. 43; 24, R. 770) ou, de préférence, sous l'influence de l'oxychlorure de phosphore (B. 27, 1983); 6. par action des chlorures d'acides sur les phénols en présence de chlorure de zinc (B. 22, R. 746; C. 1904 I, 1597); 7. par action des chlorures d'acides sur les éthers oxydes alcooliques des phénols ou sur les phénols en présence de chlorure d'aluminium (B. 36, 3890; C. 1898 I, 1223); en présence d'un excès d'AlCl₃, les éthers phénoliques obtenus se saponifient en oxycétones.

Cette méthode conduit également en partant des éthers thiophénoliques, aux thiophénols-monocétones (C. 1908 II, 659).

o-Oxycétophénone, E. 213°, méthode de formation 2 et 3; elle est contenue dans l'essence extraite du bois et de l'écorce de *Chione glabra* (C. 1899 I, 525). **p-Oxycétophénone**, F. 107°, méthode 4. **p-Acétylanisol**, *p-méthoxyacétophénone*, F. 38°, E. 258°, méthode 7. **Propionylphénol** HOC₂H₅COC₆H₅, F. 148°, méthode 6.

Acétopyrocatéchine $(HO)_2[3,4]C_6H_3[4]COCH_3$, F. 116° (B. 27, 1989). **Acétovanillone**, *apocynine* $HO[4](CH_3O)[3]C_6H_3[1]COCH_3$, F. 115°, constitue le principe essentiel de la racine de chanvre du Canada, *Apocynum cannabinum*; elle se forme par oxydation d'acétylougéol et, synthétiquement, à partir du gayacol par la méthode 7, ou par condensation de la benzoylvanilline avec CH_3MgI , oxydation et élimination du groupement benzoyle (B. 24, 2853, 2869; C. 1908 II, 1173). **Acétovératrone** $(CH_3O)_2C_6H_3COCH_3$, F. 48° (B. 27, 1989). **Acétopipérone** $(CH_3O)_2[3,4]C_6H_3[1]COCH_3$, F. 87°, oxydation permanganique de la protocotoïne (B. 24, 2989; 25, 1127; 26, 2348).

Résacétophénone $(HO)_2[2,4]C_6H_3[1]COCH_3$, F. 442°; on l'obtient par la méthode 5 et par fusion de la β -méthylumbelliférone avec la potasse caustique (B. 16, 2123). Dérivés, v. B. 41, 1619. Son éther p-méthylique, le **pæonol** $CH_3O[4](HO)[2]C_6H_3COCH_3$, F. 45°, se trouve contenu dans l'écorce de la racine de *Pæonia Moutan*, renonculacée originaire du Japon (B. 25, 1292). Par acétylation de l'éther diéthylique de la résorcine à l'aide de chlorure d'aluminium, on obtient, à côté de l'éther [1,2,4]-diéthylique de la résacétophénone, F. 69°, une résacétophénone isomère de la précédente, F. 178° (B. 29, R. 386). Résacétophénones halogénées, v. B. 29, R. 674.

Ether diméthylique de l'orcacétophénone $CH_3[1]C_6H_2[3,5](OCH_3)_2[4]COCH_3$, F. 89°, et **ether diméthylique de l'isorcacétophénone** $CH_3[4]C_6H_2[3,5](OCH_3)_2[2]COCH_3$, F. 48°, à partir de l'éther diméthylique de l'orcine par la méthode 7 (B. 41, 793).

Quinacétophénone $(HO)_2[2,5]C_6H_3[1]COCH_3$, F. 202°, méthode 5; elle prend également naissance par action de l'acétaldéhyde sur la quinone à la lumière solaire (p. 252). **Valérohydroquinone** $(HO)_2[2,5]C_6H_3COC_2H_5$, F. 115°. Sa quinhydrone (p. 234) se forme par action de l'aldéhyde valérique sur la quinone à la lumière solaire (B. 24, 1344).

Gallacétophénone $(HO)_3[2,3,4]C_6H_2[1]COCH_3$, F. 168°, méthode 5 (B. 27, 2737; B. 42, 1016).

Cétone anisique, *p-méthoxyphénylacétone* $CH_3O[4]C_6H_3CH_2COCH_3$, E. 261-265°; elle est contenue dans l'essence d'anis (?) (C. 1902 II, 1256).

o-Acétylthiophénol $HS[2]C_6H_4[1]COCH_3$, E. vers 124-126°; on l'obtient à partir de l'o-aminoacétophénone, par l'intermédiaire de son dérivé diazoïque; par oxydation en solution alcaline, il donne naissance, à côté du dithiophénol correspondant, au *thioindigo* (v. ce nom) (Brevet allemand 198509).

4. Acides phénols monobasiques.

Les oxyacides aromatiques qui renferment leur groupement oxhydryle fixé sur le noyau benzénique jouissent à la fois des propriétés des acides organiques et des phénols: ce sont les acides phénolcarboniques proprement dits. Lorsque, par contre, l'oxhydryle se trouve contenu dans la chaîne latérale, ils possèdent le caractère d'acides alcools aromatiques (p. 380), et leurs propriétés les rapprochent des acides alcools acycliques.

Modes de formation des acides phénolmonocarboniques.

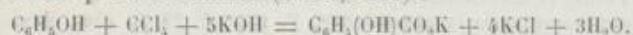
1. A partir des acides substitués: 1. Diazotation des aminoacides et action de l'eau à l'ébullition sur les diazoïques obtenus. 2. Fusion avec les alcalis des acides benzoïques sulfonés et des acides benzoïques halogénés.

3. Oxydation des acides benzoïques pris sous forme de leurs sels ammoniacaux, à l'aide d'eau oxygénée: cette réaction donne simultanément naissance aux acides o-, m- et p-oxybenzoïques (C. 1907 II, 2046).

B. A partir de combinaisons qui renferment déjà un oxhydryle phénolique : 4. Fusion des phénols homologues avec les alcalis, le groupement méthyle du noyau benzénique s'oxydant en groupement carboxyle. 5. Oxydation des éthers sulfuriques et phosphoriques des phénols homologues et saponification des éthers des acides phénolcarboniques intermédiairement formés. 6. Fusion avec les alcalis des aldéhydes phénols difficilement oxydables. 7. Transformation des phénolaldoximes en nitriles d'oxyacides et saponification ultérieure.

C. *Méthodes synthétiques* : 8. Action de CO_2 sur les phénates alcalins secs à haute température, l'acide carbonique se fixant habituellement en position ortho par rapport au groupement oxhydryle (réaction étudiée en détail à propos de l'acide salicylique).

9. Action du tétrachlorure de carbone sur les phénols, en présence de potasse alcoolique à l'ébullition (B. 10, 2185) :

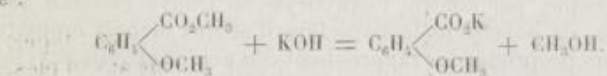


Le carboxyle se fixe généralement en position para par rapport à l'oxhydryle phénolique : il se forme aussi, toutefois, des o-oxyacides. Cette réaction correspond à la formation des oxyaldéhydes par action du chloroforme et des alcalis caustiques sur les phénols.

Dans ce cas encore, on obtient, par action du tétrachlorure de carbone sur les p-alcoylphénols en présence de AlCl_3 , des dérivés du céetodihydrobenzène (v. ce nom) : $\text{C}_6\text{H}_4(\text{H})_2\text{O}$, qui, par réduction, régénèrent les phénols (B. 41, 897).

10. Les alcoyloxyamides, alcoyloxyanilides et alcoyloxythioanilides prennent naissance par condensation de chlorure d'urée, d'isocyanate de phényle et de phénylsénevol avec les éthers oxydes phénoliques (ou éthers thiophénoliques) en solution sulfocarbonique et en présence de chlorure d'aluminium (v. p. 300) (A. 244, 61; B. 27, 1733).

Propriétés. — Les acides phénolmonocarboniques sont des acides monobasiques. Les carbonates alcalins ne réagissent que sur l'atome d'hydrogène du groupement carboxyle en le substituant par le métal correspondant. Les alcalis caustiques fournissent par contre des sels basiques, tels que $\text{NaO.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na}$, d'où l'on régénère les sels neutres par action de CO_2 . Les éthers sels-éthers oxydes se comportent d'une manière analogue : les alcalis saponifient uniquement la fonction éther sel en donnant naissance à un sel d'acide éther oxyde :



Les acides o-monophénolcarboniques se distinguent des isomères méta et para en ce qu'ils sont entraînés par la vapeur d'eau ; ils sont colorés par le perchlorure de fer en violet bleu et sont solubles dans le chloroforme. Les m-oxyacides, chauffés avec l'acide sulfurique concentré, fournissent des colorations rouge brun correspondant à la formation d'oxyanthraquinones (B. 18, 2142) et sont généralement plus stables que les acides o- et p-, ces derniers se dédoublant, lorsqu'on les chauffe avec l'acide chlorhydrique concentré, en CO_2 et phénols. Chauffés avec la chaux, tous les acides oxybenzoïques se dédoublent en CO_2 et phénols.

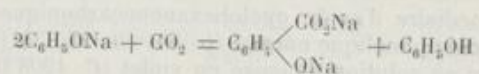
A. Acides monophénolcarboniques. — Parmi ces acides, le plus important est l'acide *o*-oxybenzoïque ou acide salicylique qui trouve un emploi étendu aussi bien en thérapeutique que dans l'industrie des matières colorantes.

Acides monooxybenzoïques. — Les trois isomères que la théorie permet de prévoir sont connus.

Acide salicylique, acide *o*-oxybenzoïque HO[2]C₆H₄[1]CO₂H, F. 155°; il se rencontre à l'état libre dans les fleurs de *Spiraea ulmaria*, sous forme d'éther méthylique dans l'essence de Wintergrün, huile essentielle extraite d'une éricacée *Gaultheria procumbens* et dans un grand nombre d'autres huiles essentielles. Il se forme également par les méthodes générales : 1. à partir de l'acide anthranilique, 2. à partir des acides *o*-sulfo-, *o*-chloro- et *o*-bromobenzoïques, 3. à partir de l'*o*-crésol, 4. à partir de la saligénine et de l'aldéhyde salicylique, 5. par action de CO₂ ou 6. par action de CCl₄ sur les phénates.

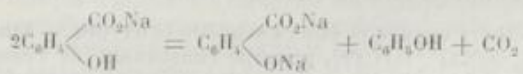
Il prend, en outre, naissance par fusion de la *coumarine* (v. ce nom) et de l'*indigo* (v. ce nom) avec la potasse caustique et par distillation du benzoate de cuivre.

Fabrication industrielle. On fait agir CO₂ sur le phénate de sodium en utilisant deux procédés différents : a). On chauffe le phénate de sodium sec à 180-200° dans un courant de CO₂; la moitié du phénol distille avec formation de salicylate disodé (H. Kolbe) :



La façon dont se comporte le phénate de *potassium* dans cette réaction est particulièrement intéressante. A 150°, on obtient le salicylate dipotassé mélangé à du *p*-oxybenzoate dipotassé dont la proportion croît avec la température; à 220°, c'est ce dernier sel qui se forme exclusivement.

Les sels mono alcalins des acides salicyliques donnent lieu sous l'action de la chaleur à une réaction caractéristique : le salicylate monosodé fournit à 220° un mélange de salicylate disodé et de phénol avec dégagement de CO₂ :



De même, le salicylate monopotassé se transforme, à 220°, en *p*-oxybenzoate dipotassé, phénol et CO₂ et le *p*-oxybenzoate anonosodé conduit à 280° à un mélange de salicylate disodé et de phénol avec dégagement de CO₂ (J. pr. Ch. [2] 16, 425).

b) On fait agir l'acide carbonique sur le phénate de sodium sous pression en autoclave; il se forme du phénocarbonate de sodium C₆H₅O.CO₂Na qui chauffé sous pression à 120-130°, se transforme, par dissociation intermédiaire en CO₂ et phénate de sodium, en dérivé sodé de l'acide phénol-*o*-carbonique NaO[2]C₆H₄[1]CO₂H (R. Schmitt, brevet allemand 29939). On peut réunir les deux phases de la réaction en une seule en faisant agir CO₂ sous pression sur le

phénate de sodium à 120-140° (Brevet allemand 38742) : la deuxième méthode permet de réaliser une transformation intégrale du phénol utilisé. Cette différence provient vraisemblablement de ce que, à la haute température exigée dans le procédé de Kolbe, le dérivé sodé de l'acide phénol-o-carbonique intermédiairement formé réagit ensuite sur le phénate de sodium avec production de salicylate disodé et de phénol libre (B. 38, 1375; 39, 14; A. 351, 313).

Historique. L'acide salicylique a été obtenu pour la première fois en 1838 par Piria, par oxydation de l'aldéhyde correspondante à l'aide des alcalis fondus (A. 30, 165). Cahours montra, en 1843, que l'essence de Wintergrün se compose essentiellement de salicylate de méthyle (A. 53, 332). Gerland, en 1853, indiqua que l'acide anthranilique se transforme, ainsi que A.-W. Hofmann l'avait supposé, en acide salicylique par action de l'acide nitreux (A. 86, 147). H. Kolbe et Lautemann le préparèrent synthétiquement en 1860 par action du sodium et de l'acide carbonique sur le phénol (A. 115, 201). En 1874, Kolbe montra qu'il se forme facilement lorsqu'on dirige un courant de CO₂ sur du phénate de sodium sec à haute température et établit simultanément les conditions nécessaires pour transformer ce mode de formation en méthode de préparation industrielle.

Propriétés physiques et chimiques. — L'acide salicylique cristallise dans l'alcool en prismes incolores, dans l'eau chaude en longues aiguilles. Il possède une saveur à la fois acide et sucrée. Il est très soluble dans le chloroforme. Par action directe de la chaleur, il se transforme en *salol* ou salicylate de phényle et *xanthone* (v. ce nom) (A. 269, 323). Réduit par le sodium en solution dans l'alcool amylique, il fournit, par formation intermédiaire d'acide cyclohexanonecarbonique et ouverture du noyau, de l'acide pimélique normal (p. 54) (B. 27, 331). Le perchlore de fer colore sa solution aqueuse en violet (C. 1908 II, 1311). C'est un antiseptique énergique qui entrave la putréfaction et les fermentations (Kolbe, *J. pr. Ch.* [2] 10, 9); il est d'autre part très employé en thérapeutique à l'état libre ou sous forme de ses sels ou de ses éthers (rhumatisme articulaire).

Salicylates. — **Salicylate de sodium** HO.C₆H₄CO₂Na, poudre cristalline à saveur sucrée assez agréable. Sel basique de chaux (OC₆H₄CO₂)Ca+H₂O, très peu soluble; il se précipite lorsqu'on fait bouillir l'acide salicylique avec l'eau de chaux et est utilisé à la séparation des acides m- et p-oxybenzoïques.

Ethers sels, éthers oxydes et éthers sels-éthers oxydes. — **Ether méthylique** HO.C₆H₄CO₂CH₃, E. 224°, D₄ 1,197, principe constituant de l'essence de Wintergrün contenue dans *Gaultheria procumbens*; on le trouve également soit à l'état libre, soit sous forme de glucosides dans un certain nombre d'autres végétaux (B. 29, R. 511; C. 1899 II, 881). **Ether diméthylique** CH₃O.C₆H₄CO₂CH₃, E. 245°, action de CH₃I et de la potasse alcoolique sur l'éther monométhylique ou du sulfate neutre de méthyle sur le salicylate de sodium (B. 40, 2718). **Acide méthylsalicylique** CH₃O.C₆H₄CO₂H, F. 98°; il s'obtient par action de la potasse caustique à l'ébullition sur l'éther sel-éther oxyde diméthylique et se décompose à 200° en CO₂ et anisol (p. 214); chlorure CH₃O[2]C₆H₄COCl, E. 17 445°, action du chlorure de thionyle sur l'acide (C. 1902 II, 216).

Salicylate de phényle, salol HO.C₆H₄CO₂C₆H₅, F. 43°, E. 12 172°; on le prépare en chauffant directement l'acide salicylique à 200-220° par élimination d'H₂O et de CO₂, par action du phénol et de POCl₃ sur l'acide salicylique, en

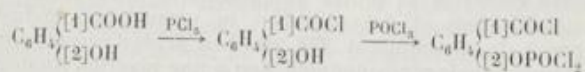
chauffant la polysalicylide avec le phénol ou par action du phénol et de l'oxychlorure de carbone sur les sels de sodium de l'acide salicylique. On l'utilise comme antiseptique. Par action de la chaleur, il se transforme en *xanthone* (v. ce nom) ou oxyde de diphénylène-cétone. **Sel de sodium** NaO: $C_6H_3CO_2C_2H_5$; il se transpose lorsqu'on le chauffe à 280°-300° en sel de sodium de l'**acide phénylsalicylique** $C_6H_5O.C_6H_3CO_2H$, F. 113°, qui n'est pas coloré par le perchlorure de fer; on obtient également ce dernier composé en chauffant l'acide *o*-chlorobenzoïque avec les phénates alcalins en présence de cuivre (B. 38, 2111). **Phénylsalicylate de phényle** $C_6H_5O[2]C_6H_4[1]CO_2C_6H_5$, F. 100°; on l'obtient également, à côté de CO_2 et de phénol, en chauffant le carbonate de phényle $(C_6H_5O)_2CO$ avec du carbonate de sodium (C. 1903 I, 1362).

Acide acétylsalicylique $CH_3CO.O.C_6H_4CO_2H$, F. 135° (pas net), utilisé sous le nom d'*aspirine* comme antinévralgique. L'anhydride, F. 85°, se forme par action de $SOCl_2$ ou $COCl_2$ en solution dans la pyridine sur l'acide (C. 1908 II, 996).

Acide carbométhoxysalicylique $CH_3OCO.O[2]C_6H_4[1]COOH$, F. 135° (déc.), condensation de l'éther chlorocarbonique avec l'acide salicylique en présence de diméthylaniline (B. 42, 218).

Acide salicylacétique $C_6H_4(OCH_2COOH)COOH$, F. 190°; on l'obtient par oxydation de l'acide aldéhydophénoxyacétique (p. 354) ainsi que par action de l'éther chloracétique sur les sels de sodium d'un certain nombre de dérivés de l'acide salicylique et saponification ultérieure; les éthers des acides se condensent, sous l'influence de sodium, en éthers cétocoumaranecarboniques (v. ce nom) (B. 33, 1398; C. 1900 II, 461).

Chlorure de salicyle $HO.C_6H_4COCl$, n'est pas connu. PCl_5 réagit cependant très énergiquement sur l'acide salicylique mais l'oxychlorure de phosphore qui se forme réagit sur l'oxyhydre phénolique avec dégagement d'acide chlorhydrique:



il se forme dans cette réaction le **dichlorure *o*-chlorocarbonylphényl-ortho-phosphorique**, E.₁₁ 168°. Par action ultérieure de PCl_5 , ce composé échange un atome d'oxygène contre deux atomes de chlore et on obtient le **dichlorure d'acide phénylchloroforme-orthophosphorique** $(Cl_2PO)O[2]C_6H_4[1]CCl_2$, E.₁₁ 178° qui, chauffé avec PCl_5 à 180° en tube scellé, se transforme en ***o*-chlorophénylchloroforme** $Cl[2]C_6H_4[1]CCl_2$, F. 30°, E.₁₁ 130° (A. 239, 314). Les acides *m*- et *p*-oxybenzoïques et les acides *m*- et *p*-crésotiniques donnent lieu à une réaction analogue.

Par contre, lorsque l'atome d'hydrogène de l'oxyhydre phénolique est substitué par un radical méthyle, acétyle ou carbométhoxyle, on obtient, par action de PCl_5 , les chlorures: **chlorure d'acide méthylsalicylique** (v. plus haut),

Chlorure d'acide acétylsalicylique $CH_3CO[2]C_6H_4[1]COCl$, F. 43°, E.₁₂ 135°, **chlorure d'acide carbométhoxysalicylique** $CH_3OCOO[2]C_6H_4[1]COCl$, E.₁₁ 107-110°.

Lorsqu'on introduit dans l'acide salicylique des atomes d'halogène, des groupements nitrés ou des groupements méthyle en position ortho par rapport à l'oxyhydre phénolique, ce dernier est protégé contre l'action du perchlorure de phosphore par ces groupements substituants mêmes et l'on obtient par action de PCl_5 les chlorures d'oxyacides correspondants, par exemple: **chlorure d'acide *o*-crésotinique** $HO[2]C_6H_3[3]CH_3[1]COCl$, F. 28°, **chlorures d'acides 3-chloro- et 3-nitrosalicyliques**, F. 63° et 61°; **chlorure d'acide [3,5]-dichloro-, [3,5]-dibromo- et [3,5]-diiodosalicylique**, F. 79°, 86° et 98° et **chlorure d'acide [3,5]-dinitrosalicylique**, F. 70° (A. 346, 300). L'influence des groupements substituants en position ortho par rapport aux oxyhydres phénoliques se fait

sentir de la même manière que dans l'éthérisation par l'alcool et l'acide chlorhydrique des acides benzoïques [2,6]-substitués (comp. p. 307) (Anschütz).

Monochlorure d'acide salicylphosphoreux $C_6H_4 \begin{matrix} (1)COO \\ (2)O \end{matrix} PCl_2$, F. 30°, E. 11 167°; on l'obtient par action de PCl_3 sur l'acide salicylique à 70° (A. 239, 301); tous les acides salicyliques substitués réagissent de la même façon (B. 30, 221; A. 346, 286).

Acide salicylsalicylique $HO[2]C_6H_4[1]COO[2]C_6H_4[1]COOH$, F. 148°, action ménagée de $SOCl_2$, PCl_3 , $COCl_2$, etc... sur l'acide salicylique ou sur ses sels. On l'utilise en médecine sous le nom de *diplosal* (C. 1909 II, 1285).

Salicylides : On ne connaît pas d'anhydride intramoléculaire de l'acide salicylique répondant à la formule $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ O \end{matrix}$; par contre, on a pu préparer différents polymères de cette salicylide monomère hypothétique :

Disalicylide $C_6H_4 \begin{matrix} CO.O \\ O.CO \end{matrix} C_6H_4$, aiguilles, F. 201°; on l'obtient en faisant passer un courant de $COCl_2$ dans une solution pyridique d'acide salicylique (B. 34, 2954).

Tétrasalicylide $O.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.CO$, F. 260° et **polysalicylide** $(C_6H_4O_2)_n$, F. 322-325°, action de $POCl_3$ sur l'acide salicylique en solution xylénique; ces deux combinaisons peuvent être séparées par le chloroforme à l'ébullition avec lequel la tétrasalicylide fournit le **salicylide-chloroforme** $(C_6H_4O_2)_2 \cdot 2CHCl_3$, combinaison cristallisant en magnifiques octaèdres quadratiques; le salicylide-chloroforme renferme 33 p. 100 de chloroforme sous forme de chloroforme de cristallisation et est utilisé à la préparation industrielle du chloroforme pur (t. I) (Anschütz, A. 273, 94). Les acides crésoliques et les acides salicyliques o-halogénés donnent lieu à une réaction analogue (B. 35, 3644). Déterminations récentes de poids moléculaire de la tétrasalicylide, v. A. 367, 164.

Amide salicylique, salicylamide $HO.C_6H_4.CONH_2$, F. 138° (B. 24, 138); lorsqu'on fait réagir l'oxychlorure de carbone sur une solution pyridique de salicylamide, on obtient le nitrile salicylique (v. plus loin) à côté de **carbonylsalicylamide** $C_6H_4 \begin{matrix} CO.NH \\ O.CO \end{matrix}$, F. 227°, qui se forme plus facilement encore par

action de l'éther chlorocarbonique sur la salicylamide en milieu pyridique (B. 35, 3647). Les amides o-acylsalicyliques sont instables et se transforment facilement par fusion ou simple chauffage avec la pyridine en dérivés N-acydylés isomères $AcOC_6H_4CONH_2 \rightarrow HOC_6H_4CONHAc$. Dans certaines conditions, cette migration du reste acyde est réversible (B. 40, 3506). Par action du brome et des alcalis, la salicylamide se transpose en carbonylaminophénol (p. 225) qui se bromo ultérieurement en **dibromocarbonylaminophénol** (C. 1900 I, 255). **Salicylanilide** $C_6H_4(OH)CONHC_6H_5$; elle fournit par action de la chaleur sèche l'**acridone** $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} C_6H_5$, en se transposant vraisemblablement, tout

d'abord, en acide phénylanthranilique (p. 337) (B. 29, 1189). **Nitrile salicylique** $HO.C_6H_4.CN$, F. 98°, action de l'anhydride acétique sur la salicylaldoxime (B. 26, 2621; 27, R. 134; 31, 3087). **Salicylhydrazide** $HO.C_6H_4.CONH.NH_2$, F. 147°; elle fournit par action de NO_2H la **salicylazide** $HO.C_6H_4.CON_2$, F. 27°, cristaux à odeur pénétrante. **Acide salicylurique** $HO.C_6H_4.CONHC_6H_4COOH$, F. 170°; il se trouve dans l'urine après absorption d'acide salicylique (A. 97, 250); on l'ob-

lient synthétiquement par action du glycocole sur la salicylazide ou le chlorure d'acide carbométhoxysalicylique (p. 363) (B. 42, 219).

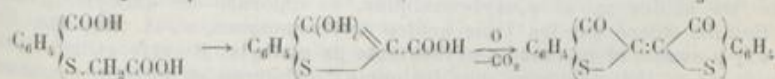
L'acide thiosalicylique et ses dérivés ont acquis depuis quelques années une importance capitale par suite de la facilité avec laquelle ils se transforment en matières colorantes sulfurées de la série de l'indigo, v. thioindigo et A. 351, 390.

Acide thiosalicylique HS[2]C₆H₄[1]COOH, F. 164° (pas net); il se forme : 1. à partir de l'acide anthranilique diazoté par action du xanthogénate de potassium (p. 148 et 233), du sulfocyanate de potassium ou des polysulfures alcalins (Brev. all. 205450) et réduction des combinaisons intermédiairement obtenues : CO₂HC₆H₄S. C. SOC₂H₂, CO₂HC₆H₄SCN, (CO₂HC₆H₄)₂S₂ (v. plus loin); 2. en chauffant l'acide o-chlorobenzoïque avec les sulfhydrates ou sulfures alcalins en présence de poudre de cuivre (Brev. all. 189200); 3. par réduction du dichlorure labile de l'acide o-sulfobenzoïque (p. 344). Les oxydants le transforment facilement en **acide dithiosalicylique** S₂(C₆H₄COOH)₂, F. 289° (B. 31, 1665).

Acide méthylthiosalicylique CH₃SC₆H₄COOH, F. 169°; on l'obtient par action de sulfate neutre ou d'iodure de méthyle sur la solution alcaline d'acide thiosalicylique, d'acide dithiosalicylique, d'acide o-sulfocyanobenzoïque, etc... Il se transforme par fusion avec les alcalis, en particulier en présence d'un agent de condensation tel que la cyanamide disodique, l'alliage plomb sodium, etc., en **thioindoxyle** (v. ce nom) (Brev. all. 200200).

Acide acétylènedithiosalicylique CO₂HC₆H₄S. CH:CH. SC₂H₅COOH; on l'obtient par action de dichlorure d'acétylène sur les sels alcalins de l'acide thiosalicylique. En présence d'agents de condensation acides, il donne naissance au **thioindigo** (v. ce nom) (Brev. all. 205324).

Acide phénylthioglycol-o-carbonique HOCO[1]C₆H₄[2]S.CH₂COOH, F. 213°; on l'obtient : 1. par condensation de l'acide monochloracétique avec l'acide thiosalicylique; 2. par action de l'acide thioglycolique sur l'acide o-diazo-benzoïque (comp. p. 147). Son nitrile, F. 140°, se forme par action de l'acide monochloracétique sur l'o-aminothiophénol et substitution du groupement amine par le groupement CN par l'intermédiaire de son dérivé diazoïque (A. 351, 412). Chauffé avec les alcalis, l'acide phénylthioglycol-o-carbonique et son nitrile se transforment en **acide thioindoxyle-carbonique** qui, par élimination de CO₂ et oxydation consécutive, fournit lui-même le **thioindigo** :



Acide phénylthiosalicylique C₆H₅SC₆H₄COOH, F. 167°, action de l'acide o-chlorobenzoïque sur le thiophénate de sodium en présence de cuivre; il conduit, lorsqu'on le chauffe avec l'acide sulfurique concentré ou l'anhydride acétique, à la thioxanthone (v. ce nom) (A. 263, 2; B. 37, 4526; C. 1905 I, 1394). **Thiosalicylate de phényle** HSC₆H₄CO₂C₆H₅, F. 91°, action du phénol sur l'acide thiosalicylique en présence de POCl₃ (B. 42, 1134).

Sulfure d'o.o-dicarboxyphényle S(C₆H₄CO₂H)₂, F. 230°, condensation de l'acide o-chlorobenzoïque en présence de cuivre avec l'acide thiosalicylique (B. 43, 588).

Acides salicyliques substitués. — Parmi les acides salicyliques substitués, ce sont les dérivés 5 qui prennent le plus facilement naissance, puis les dérivés 3; par suite, les acides salicyliques disubstitués qui se forment le plus facilement sont les dérivés 3,5 dans lesquels les substituants se trouvent en

position o, p- par rapport à l'oxyhydre phénolique. **Acides 5-chloro-, 5-bromo-, 5-iodo-, 5-nitrosalicyliques**, F. 172°, 164°, 196° et 228°. **Acide 5-nitrosalicylique**, F. 156° (décomp.), cristaux bleu vert; il se forme par action de la soude caustique à l'ébullition sur l'acide 5-nitrosométhylantranilique (p. 337). On pourrait peut-être envisager cet acide comme un acide quinone-oximecarbonique (v. p. 223) (B. 42, 2757). **Acides 3-chloro-, 3-bromo-, 3-iodo- et 3-nitrosalicyliques**, F. 178°, 220°, 193° et 144° (B. 33, 3240). L'acide 3-nitrosalicylique s'obtient aussi synthétiquement par condensation de l'éther acétylacétique avec l'aldéhyde nitromalonique (comp. p. 47) (C. 1900 II, 560). **Acides [3,5]-dichloro-, [3,5]-dibromo-, [3,5]-diiodo- et [3,5]-dinitrosalicyliques**, F. 214, 223°, 220-230° (décomp.) et 173°; le chlorure de l'acide [3,5]-dichlorosalicylique réagit sur le sel d'argent en fournissant l'anhydride, F. 187° (B. 30, 223; A. 346, 307). Autres acides salicyliques halogénés, v. B. 38, 3294.

Acide 3-aminosalicylique $\text{NH}_2[3]\text{C}_6\text{H}_3[2](\text{OH})\text{COOH}$, v. J. pr. Ch. [2], 61, 532. **Acide 5-aminosalicylique** $\text{NH}_2[5]\text{C}_6\text{H}_3[2](\text{OH})\text{COOH}$, réduction de l'acide benzène-azosalicylique $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}$ (C. 1906 II, 1058); par diazotation et copulation successive avec l' α -naphtylamine et l'acide α -naphtholsulfonique, il conduit au « noir diamant »; par réduction du dérivé diazoïque, on obtient l'acide hydrazinosalicylique $\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}$, F. 148° (B. 32, 81; C. 1900 I, 205). **5-Diéthylglycolle-aminosalicylate de méthyle** $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CO.NH.C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOCH}_3$, utilisé sous le nom de *nirvanine* comme anesthésique local (A. 311, 154).

Acide sulfosalicylique $(\text{SO}_3\text{H})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}$ et **acide nitrosulfosalicylique**, v. B. 33, 3238; J. pr. Ch. [2], 61, 545. **Acide aminosulfosalicylique**, action du bisulfite de soude sur l'acide nitrosalicylique (C. 1901 II, 716).

Acide m-oxybenzoïque $\text{HO}[3]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{H}$, F. 200°, sublimable; **acide m-méthoxybenzoïque** $\text{CH}_3\text{O}[3]\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, F. 140°, oxydation permanganique du m-méthoxycrésol (B. 36, 1805).

Acide p-oxybenzoïque $\text{HO}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{H}$; il fond anhydre à 210° en se dédoublant partiellement en CO_2 et phénol; éther sel méthylique, F. 131°, E. 270-280° (B. 27, R. 570). Les acides m- et p-oxybenzoïques se forment à partir des acides aminés et halogénés correspondants par les méthodes 1. et 2. p. 359. Formation de l'acide p-oxybenzoïque, à côté de l'acide salicylique, à partir du phénol: méthodes 8 et 9, v. p. 360. L'acide p-oxybenzoïque s'extrait encore d'un grand nombre de résines par fusion avec la potasse. Action de PCl_5 sur les acides m- et p-oxybenzoïques, v. chlorure de salicyle, p. 363. Action du chlore sur les trois acides oxybenzoïques, v. A. 261, 236. Les m-oxy-p-amino- et m-amino-p-oxybenzoate de méthyle, F. 121° et 111°, sont employés en thérapeutique sous les noms d'*orthoforme* et *orthoforme nouveau* comme anesthésiques locaux (A. 311, 26).

Acide anisique, acide p-méthoxybenzoïque $\text{CH}_3\text{O}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{H}$, F. 185°, E. 280°; c'est l'un des acides organiques qui, avec l'acide benzoïque et l'acide salicylique, a été l'un des premiers connus; il est isomère du salicylate de méthyle et des autres dérivés monométhyliques des acides oxybenzoïques ainsi que des acides oxyphénylacétiques. L'acide anisique, par suite de la facilité avec laquelle on peut l'obtenir, forme la base d'un très grand nombre de dérivés. On l'obtient par oxydation de l'*anéthol*, principe constituant de l'essence d'anis et par oxydation nitrique ou chromique d'un certain nombre d'huiles essentielles renfermant de l'*anéthol* (v. ce nom). On le prépare synthétiquement par action de Mg et CO_2 sur le p-bromanisol (C. 1903 I, 636).

Nitrile, F. 60°, E. 257°; il se forme par action du méthylate de sodium sur le p-nitrobenzotrile, de PCl_5 sur l'amide anisique et par condensation du bromure de cyanogène avec l'anisol en présence de chlorure d'aluminium (B. 33, 1056; 36, 648; C. 1900 I, 430).

Historique. L'acide anisique a été obtenu pour la première fois en 1839 par Cahours par oxydation de l'essence d'anis (A. 41, 66). Kolbe le considérait à l'origine comme de l'acide méthoxybenzoïque, la distillation sur de la baryte anhydre ayant donné CO_2 et de l'anisol (p. 214). Saytzev trouva en 1863 que l'acide anisique chauffé avec l'acide iodhydrique fournit un acide différent, mais isomère de l'acide salicylique (A. 127, 129) qu'il identifia ultérieurement avec l'acide p-oxybenzoïque. Ladenburg parvint en 1867 à préparer l'acide anisique par saponification de l'éther oxyde-éther sel diméthylque de l'acide p-oxybenzoïque (A. 144, 244).

Acides oxytoluiques ou acides crésotiniques $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$; les 10 acides que la théorie permet de prévoir sont connus (B. 16, 1966). Ils sont isomères des trois acides oxyphénylacétiques (p. 369), des trois acides oxyméthylbenzoïques et de l'acide phénylglycolique ou acide mandélique. Ils prennent naissance à partir des acides toluïques par les méthodes de formation 1 et 2, à partir des oxyaldéhydes par la méthode 6, à partir des crésols par les méthodes 8 et 9.

Acides homosalicyliques.

$\text{CH}_3[3]\text{C}_6\text{H}_4[2,4](\text{OH})\text{COOH}$ F. 163°.
 $\text{CH}_3[4]\text{C}_6\text{H}_4[2,4](\text{OH})\text{COOH}$ » 177°.
 $\text{CH}_3[5]\text{C}_6\text{H}_4[2,4](\text{OH})\text{COOH}$ » 151°.
 $\text{CH}_3[6]\text{C}_6\text{H}_4[2,4](\text{OH})\text{COOH}$ » 168°.

Acides méthyl-m-oxybenzoïques.

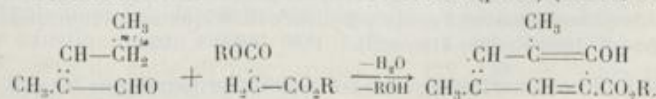
$\text{CH}_3[2]\text{C}_6\text{H}_4[3,1](\text{OH})\text{COOH}$ F. 183°.
 $\text{CH}_3[4]\text{C}_6\text{H}_4[3,1](\text{OH})\text{COOH}$ » 206°.
 $\text{CH}_3[5]\text{C}_6\text{H}_4[3,1](\text{OH})\text{COOH}$ » 208°.
 $\text{CH}_3[6]\text{C}_6\text{H}_4[3,1](\text{OH})\text{COOH}$ » 184°.

Acides méthyl-p-oxybenzoïques.

$\text{CH}_3[2]\text{C}_6\text{H}_4[4,1](\text{OH})\text{COOH}$ F. 177°.
 $\text{CH}_3[3]\text{C}_6\text{H}_4[4,1](\text{OH})\text{COOH}$ F. 172°.

Ceux de ces acides dans lesquels l'oxydyle se trouve en position ortho par rapport au carboxyle sont, comme l'acide salicylique, colorés en violet par le perchlorure de fer; ils se dissolvent facilement dans le chloroforme froid et sont entraînés par la vapeur d'eau. Action de PCl_5 , PCl_3 , POCl_3 , v. p. 363. L'acide 3-méthyl-homosalicylique fournit un *o*-homosalicylide- ou *o*-crésotide-chloroforme analogue au salicylide-chloroforme (p. 364) (A. 273, 88). L'acide 5-méthyl-m-oxybenzoïque que l'on obtient synthétiquement par action de l'eau de baryte sur l'éther acétone-oxalique (B. 22, 3271) conduit, par nitration, à l'acide nitrococcussique ou acide [2,4,6]-trinitro m-oxy-m-toluique, F. 180°, qui se forme également par oxydation de l'acide carminique (v. ce nom), matière colorante de la cochenille rouge (B. 26, 2648). L'acide 6-méthyl-m-oxybenzoïque se forme facilement en chauffant l'acide β -naphтол-6,8-disulfonique (v. ce nom) avec NaOH 50 p. 100 à 260-280° (A. 350, 253). Par réduction à l'aide de sodium et d'alcool amylique, les trois acides crésotiniques isomères et surtout leurs produits de substitutions dibromés fournissent par ouverture du noyau les acides α -, β - et γ -méthylpiméliques (A. 295, 173; v. p. 54).

Acides o- et p-oxymésityléniques $\text{HO.C}_6\text{H}_2[3,5](\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$, F. 179° et 223° (A. 206, 197; 311, 372). Le premier s'obtient synthétiquement par condensation de l' α -méthyl- β -éthylacroléine avec l'éther malonique et action, sur le produit intermédiaire formé, de l'alcoolate de sodium (p. 48) (A. 358, 71):



D'une manière analogue, le citral (v. ce nom) se condense avec l'éther malonique en conduisant à l'acide-isoaményl-4-méthylsalicylique, F. 167°.

Acides triméthoxybenzoïques (B. 21, 884) et acides éthylméthoxybenzoïques (A. 195, 284). Par fusion du thymol et du carvacrol (p. 211) avec la potasse caustique, on obtient les acides isopropoxybenzoïques correspondants, les acides thymo- et iso-oxycuminiques, F. 142° et 94° (B. 19, 3307). Acides p-méthylisopropoxybenzoïques isomères $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}$: les acides thymotinique et carvacrotinique s'obtiennent par introduction du groupement CO_2 dans le thymol et le carvacrol ; dérivés de l'acide thymotinique, v. B. 28, 2795.

Aux acides alcoylmonoxybenzoïques se rattachent les acides monoxyphénylparaffinecarboniques ; ils se forment : 1. par diazotation des acides aminophénylparaffinecarboniques correspondants et dédoublement du dérivé diazoïque par l'eau à l'ébullition ; 2. par saponification des cyanures d'oxybenzyle. Les o-oxyacides dans lesquels le groupement oxyhydrile phénolique se trouve en position γ - ou δ - par rapport au groupement carboxyle sont susceptibles d'existence, contrairement aux o-aminoacides correspondants acycliques, mais l'eau à chaud les dédouble en γ - et δ -lactones (v. t. I).

Acides oxyphénylacétiques $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, isomères des dix acides oxytoluïques (p. 367), des trois acides oxyméthylbenzoïques et des acides mandéliques. L'acide p-oxyphénylacétique qui possède des relations étroites avec l'oxindol (p. 342) et l'isatine (v. ce nom) se forme par réduction iodhydrique du nitrile o-méthoxymandélique et de l'acide o-oxymandélique, par dédoublement de la coumarone (p. 348) et de l' α -chlorocoumarone sous l'influence de la potasse alcoolique et, enfin, par réduction à l'aide d'étain et d'acide chlorhydrique de l' α -nitrocoumarone (B. 34, 1806 ; 35, 1640 ; 42, 828). Le perchlorure de fer le colore en violet. Par action de la chaleur, il se transforme en lactone correspondante (p. 370). L'acide p-oxyphénylacétique se trouve dans l'urine et se forme également par dédoublement des matières albuminoïdes et de la *sinalbine*, glucoside contenu dans les semences de moutarde blanche (B. 22, 2137).

Acides o-, m-, p-oxyphénylacétiques, F. 144°, 129° et 148°.

Nitriles m- et p-oxyphénylacétiques, F. 52° et 69° (B. 22, 2139).

Acide 5,2-nitro-oxyphénylacétique $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$, F. 149° ; on l'obtient synthétiquement par condensation de l'aldéhyde nitromalonique avec l'acide lévulique (p. 47) (C. 1900 II, 560).

Acides oxyphénylpropioniques. — Des six acides oxyphénylpropioniques que la théorie permet de prévoir, quatre sont connus :

Acide p-oxyhydratropique $\text{HO}[\frac{1}{4}]\text{C}_6\text{H}_4[\frac{1}{1}]\text{CH} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, F. 129°, à partir de l'acide p-aminohydratropique, ainsi que de l'acide p-méthoxyhydratropique, produit d'oxydation de l'aldéhyde p-méthoxyhydratropique (p. 355). Cet acide avait été confondu à l'origine avec l'acide phlorétique, acide oxyhydrocinnamique que l'on obtient, à côté de la phloroglucine, par dédoublement de la phlorétine ou éther phlorétique de la phloroglucine $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O.COC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}$, F. 254°, à l'aide de potasse caustique. Des recherches récentes ont d'ailleurs montré que l'acide phlorétique et l'acide p-hydrocoumarique sont identiques (B. 27, 1631, 2686 ; C. 1900 II, 328, 476 ; 1901 I, 1160 ; 1902 I, 1056).

Acides hydrocoumariques ou acides β -phénolpropioniques $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2\text{CH}_2$

CO_2H . Ils se forment, par réduction à l'aide d'amalgame de sodium, des acides coumariques correspondants, acides oxycinnamiques ou acides β -oxyphénylacryliques.

Acide o-hydrocoumarique ou **acide mélilotique**, F. 81° ; il se trouve à l'état libre ou combiné à la coumarine, lactone o-oxycinnamique à partir de laquelle on peut l'obtenir par réduction, dans le mélilot, *Melilotus officinalis*. Le perchlorure de fer colore sa solution en bleu. Sous l'influence de la chaleur, il se transforme en lactone correspondante, l'hydrocoumarine. Fondu avec la potasse caustique, il fournit de l'acide salicylique.

Acides m- et p-hydrocoumariques, F. 111° et 128° . L'acide p-hydrocoumarique s'obtient aussi par putréfaction de la tyrosine; identité avec l'acide phlorétique, v. plus haut.

γ - et δ -**Lactones des acides o-oxyphénylparaffinocarbons**. — Elles prennent naissance par distillation de ces acides et correspondent aux γ - et δ -lactames décrits p. 342.

Lactone o-oxyphénylacétique C_8H_7 $\begin{matrix} (1)\text{CH}_2\text{CO} \\ (2)\text{O} \end{matrix}$, F. 49° ; modif. lab. F. 28° , E. 248-252°; elle conduit par action de PCl_5 à l' α -chlorocoumarone (p. 369) (A. 313, 84).

Hydrocoumarine, lactone β -o-oxyphénylpropionique C_8H_7 $\begin{matrix} (1)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO} \\ (2)\text{O} \end{matrix}$, F. 25° , E. 272° ; elle se transforme, par action de l'eau à l'ébullition, en acide d'où on peut la régénérer par distillation.

B. Acides diphénolcarboniques. — On les obtient par les mêmes méthodes que les acides monophénolcarboniques. Le groupement carboxyle s'introduit encore plus facilement dans les diphénols que dans les monophénols: il suffit, en effet, de les chauffer à 100 - 130° avec une solution de carbonate d'ammonium ou de potassium; ce sont les m-dioxybenzènes qui réagissent le plus facilement (B. 18, 3202; 19, 2318; A. 351, 313). Sous l'influence de la chaleur, les acides dioxybenzoïques se dédoublent en CO_2 et diphénols.

Acides dioxybenzoïques. Les six isomères que la théorie permet de prévoir sont connus. L'acide dioxybenzoïque le plus important est l'acide protocatéchique:

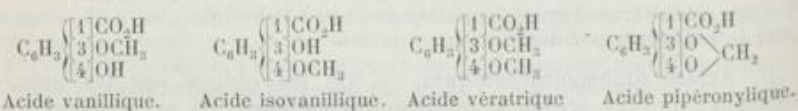
Acide protocatéchique, acide 3,4-dioxybenzoïque $(\text{HO})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, aiguilles jaunes; il fond anhydre à 199° (C. 1900 I, 1289) et se décompose en pyrocatechine et acide carbonique. Il se trouve dans les fruits d'*Illicium religiosum*. On l'obtient par fusion avec la potasse caustique d'un grand nombre de dérivés trisubstitués du benzène qui renferment des groupements substituants en position 3,4 par rapport à une chaîne latérale, par exemple à partir des acides bromo- et iodo-p-oxybenzoïques correspondants, des acides p- et m-crésolsulfoniques, des acides sulfo-p- et sulfo-m-oxybenzoïques, à partir de l'eugénol, de l'acide pipérique (v. également acide pipéronylique p. 370), etc. Un certain nombre de résines, le benjoin, l'asa foetida, la myrrhe et surtout le kino fournissent également l'acide protocatéchique par fusion avec la potasse ou la soude caustique; on l'obtient très facilement et en quantités considérables à partir de cette dernière résine (A. 177, 188). V. éther phloroglucinique de l'acide protocatéchique.

Il se forme également par action du brome sur une solution aqueuse d'acide quinique. En chauffant la pyrocatechine avec une solution de carbonate d'ammonium à 140°, on obtient les deux acides pyrocatechine-monocarboniques que la théorie permet de prévoir.

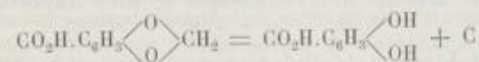
Le perchlorure de fer colore sa solution en vert; par addition d'une solution de carbonate de soude très étendue, la teinte vire au bleu, puis au rouge (tous les dérivés renfermant le reste acide protocatéchiq. $(OH)_2C_6H_3.C$ donnent lieu à une réaction analogue) (B. 14, 958). Les sels ferreux colorent les solutions de ses sels en violet. L'acide protocatéchiq. réduit la liqueur ammoniacale d'argent, mais non la solution alcaline de cuivre. Par action d'une solution d'acide arsénique à l'ébullition, il se transforme en acide diprotocatéchiq. $C_{14}H_{10}O_7$, acide tannique très voisin de l'acide tannique ordinaire (p. 375), mais que l'oxyde de fer colore en vert. Il se combine à l'acide p-oxybenzoïque en proportions équimoléculaires (A. 134, 276; 280, 18).

Transformation, par oxydation nitrique, des acides protocatéchiq. substitués en dérivés de la β -naphtoquinone, v. formation du noyau naphthalénique.

Les composés suivants sont des éthers oxydes phénoliques de l'acide protocatéchiq. :



Ces acides éthers oxydes d'alcoyles ou d'alcoylène prennent naissance par action de CH_3I , CH_3I_2 et $CH_2Br.CH_2Br$ et de potasse caustique sur l'acide protocatéchiq. ainsi que par oxydation des éthers correspondants de l'aldéhyde protocatéchiq. Chauffés avec l'acide chlorhydrique à 150°, ils régénèrent l'acide protocatéchiq. : l'éther acide diméthylque fournit d'abord un mélange des deux acides éthers monométhylques; l'éther méthylénique (acide pipéronylique), par contre, perd du carbone en conduisant à l'acide protocatéchiq. :



Les acides éthers oxydes distillés sur de la chaux ou de la baryte se dédoublent en CO_2 et éthers oxydes alcoyléniques de la pyrocatechine.

Acide vanillique, *acide m-méthylprotocatéchiq.*, F. 214°, sublimable. On l'obtient aussi par oxydation énergique de son aldéhyde, la vanilline (p. 356), à partir de la coniférine et, en outre, par dédoublement de l'acide acétylvannillique, F. 142°, produit d'oxydation permanganique de l'acétyleugénol, de l'acide acétylféruilique et de l'acide acétylhomovanillique. Nitrile, F. 87° (B. 24, 3654).

Acide isovanillique, *acide p-méthylprotocatéchiq.*, F. 250°, il a été obtenu tout d'abord par action de la chaleur sur l'acide hémipinique (p. 392) ou sur l'acide [4,5]-diméthoxy-o-phthalique.

Acide vétratrique, *acide 3,4-diméthoxybenzoïque*, F. 179°; il préexiste en même temps qu'un alcaloïde, la *vétratine*, dans les semences de cévadille de *Veratrum Sabadilla*. **Acide diéthylprotocatéchiq.**, F. 149°.

Acide pipéronylique, *acide méthylèneprotocatéchique*, F. 228°; on l'obtient à partir du safrol par oxydation de l'acide α -homopipéronylique obtenu intermédiairement, ainsi qu'à partir du pipéronal et de l'acide protocatéchique (v. ce nom). Décomposition sous l'influence de la chaleur, v. plus haut. Par action de PCl_5 , puis de l'eau froide, il se transforme en carbonate d'acide protocatéchique puis, par saponification, en acide lui-même (C. 1908 I, 1689) (v. transformation analogue du pipéronal en aldéhyde protocatéchique, p. 356). Nitrile, F. 95° (B. 24, 3656). **Acide éthylèneprotocatéchique**, F. 133°.

On peut envisager comme des dérivés de l'acide protocatéchique un certain nombre de substances végétales qui, fondues avec la potasse caustique, se dédoublent en phloroglucine (p. 247) et acide protocatéchique et, d'autre part, se rapprochent du groupe de la *flavone* (v. ce nom), la flavone appartenant elle-même à la série de la pyrone. **Lutéoline** $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ (B. 29, R. 647, 848; 30, 656), matière colorante jaune que l'on extrait du réséda (*Reseda luteola*) et que le perchlorure de fer colore en vert; en outre, les substances végétales appartenant au groupe des *tannins*: **catéchine** $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ (B. 35, 2408; 36, 401) extraite du catechu, et **maclurine** ou **acide morintannique** $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$, à partir du bois jaune *Morus tinctoria* (v. p. 376). L'acide protéique $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$, qui se trouve contenu dans *Protea mollifera* semble être un homologue de l'acide protocatéchique (B. 29, R. 445).

Acide pyrocatéchine-o-carbonique, *acide 2,3-dioxybenzoïque* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$; il fond anhydre à 190° et se décompose facilement en CO_2 et pyrocatéchine, à partir de laquelle on peut l'obtenir, à côté d'acide protocatéchique, par action du carbonate d'ammonium ou du bicarbonate de potassium (A. 351, 320; M. 27, 1199). Il prend également naissance par fusion alcaline de l'acide 3-iodosalicylique.

Acides résorcine monocarboniques. — Des trois isomères, l'acide *s*-dioxybenzoïque se forme par action de la potasse caustique sur l'acide disulfobenzoïque sym. (p. 346), les deux autres par action d'une solution de bicarbonate d'ammonium ou de potassium sur la résorcine (B. 18, 1985; 13, 2379; A. 351, 320).

L'isomère α -n'est pas coloré par le perchlorure de fer, l'isomère β -est coloré en rouge foncé, l'isomère γ - en bleu violet.

Acide α -résorcylique, *acide 3,5-dioxybenzoïque* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, fond à 233°. Chauffé avec l'acide sulfurique, il donne naissance à l'*anthrachryson* (v. ce nom).

Acide β -résorcylique, *acide 2,4-dioxybenzoïque* + $3\text{H}_2\text{O}$; F. 213° (anhydre); éthers oxydes et éthers sels de l'acide, v. B. 28, R. 1051; 29, R. 30; C. 1903 I, 580. Par action du chlore en milieu acétique, il se transforme en hexachlorom-dicétotétrahydrobenzène (v. ce nom) (B. 25, 2687). Nitrile, F. 175°. **Acide γ -résorcylique**, *acide [2,6]-dioxybenzoïque*; il fond à 148-167° en se dédoublant en CO_2 et résorcine.

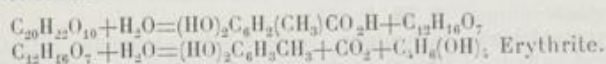
Acide gentisique, *acide hydroquinone-carbonique*, *acide [2,5]-dioxybenzoïque*, F. 200°; il se décompose à 215° en CO_2 et hydroquinone. On l'a obtenu pour la première fois à côté de phloroglucine par fusion alcaline de la *gentisine* (v. ce nom), dérivé de la xanthone. Il se forme également à partir de l'hydroquinone, de l'aldéhyde gentisique (p. 357) (B. 14, 1988) et à partir des acides 5-bromo-, 5-iodo- ou 5-aminosalicyliques. On l'obtient le plus facilement par oxydation de l'acide salicylique en milieu alcalin à l'aide de persulfate de potassium (A. 340, 213; comp. Z. physiol. Ch., 52, 375). Le perchlorure de fer le colore en bleu foncé et le dédouble en CO_2 et quinone (B. 18, 3499).

Acides dioxytoluïques $(HO)_2C_6H_3(CH_3)CO_2H$, isomères des acides dioxyphénylacétiques. Parmi les acides dioxytoluïques connus, l'acide orsellique mérite une mention spéciale :

Acide orsellique, *acide [3,6]-dioxy-o-toluïque* (B. 37, 1406); il fond à 176° en se décomposant en CO_2 et orcine (p. 242). Il se forme également par action de l'eau à l'ébullition sur l'acide diorsellique (v. plus loin) et par action de l'eau de baryte sur l'érythrine. Le perchlorure de fer le colore en violet.

Acide diorsellique ou **lécanorique**, $C_{16}H_{11}O_7$, F. 153°, anhydride à forme éther de l'acide orsellique $(HO)_2C_6H_3(CH_3)CO_2OC_6H_3(OH)(CH_3)CO_2H$ (?) qui se trouve contenu dans différents lichens des genres *Roccella* et *Lecanora*. L'eau à l'ébullition le transforme en acide orsellique.

Erythrine ou **acide érythrique** $C_{20}H_{22}O_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O$, éther diorsellique de l'érythrite. Elle se trouve contenue dans les lichens *Roccella fuciformis* utilisés à la fabrication de l'orseille d'où on l'extrait à l'aide d'un lait de chaux. L'ammoniaque la colore à l'air en rouge. Sous l'influence de l'eau à l'ébullition, elle se décompose en acide orsellique et **picroérythrine** $C_{12}H_{16}O_7 + H_2O$ qui se dédouble elle-même, par action de l'eau de baryte à l'ébullition en érythrite, CO_2 et orcine :

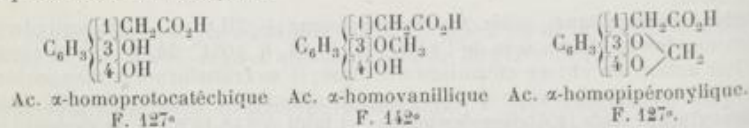


Acide éverninique $C_9H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_3(CH_3)CO_2H$ (?), F. 157°; on l'obtient, à côté d'acide orsellique, par ébullition avec la baryte de l'acide évernique contenu dans le lichen *Evernia prunastri*. Le perchlorure de fer le colore en rouge.

Acide dioxydurylique, *acide pseudocumohydroquinonecarbonique* $(HO)_2[2,5]C_6[3,4,6](CH_3)_3CO_2H$; il fond, lorsqu'on le chauffe rapidement, à 210° et s'obtient par réduction de l'acide **quinonedurylique**, *acide pseudocumohydroquinonecarbonique* $O_2[2,5]C_6[3,4,6](CH_3)_3CO_2H$, déc. à 130°; l'acide s'obtient par action du perchlorure de fer en solution chlorhydrique sur l'acide diamindurylique (A. 237, 11).

Acides dioxyphénylparaffinecarboniques. — Parmi ces acides, un certain nombre d'acides diphénylacétiques et dioxyphénylpropioniques, jouissent d'un grand intérêt.

Acide α -homoprotocatéchique; l'acide libre et ses éthers oxydes renferment leurs groupements substituants dans la même position que l'acide protocatéchique et ses éthers oxydes.



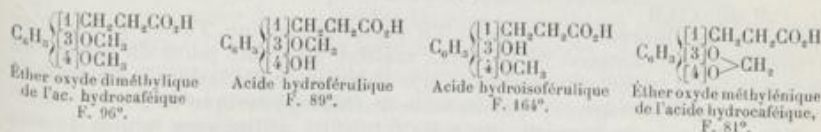
L'acide acétyl- α -homovanillique et l'acide α -homopipéronylique s'obtiennent par oxydation permanganique ménagée de l'acétylougéol (v. ce nom) et du safrol (v. ce nom). L'acide acétyl- α -homovanillique fondant à 140°, traité par la soude caustique, conduit à l'acide α -homovanillique qui fournit lui-même, par action de l'acide chlorhydrique à 180°, l'acide α -homoprotocatéchique (B. 10, 207; 24, 2882). L'acide α -homovanillique et l'acide α -homopipéronylique s'obtiennent par transformation des produits de condensation de la vanilline et du pipéronal avec l'acide hippurique en acides pyruviques correspondants et oxydation ultérieure de ces derniers acides à l'aide de H_2O_2 (p. 372) (A. 370, 372). L'acide α -homoprotocatéchique s'obtient le plus facilement par action

de HI à l'ébullition sur la cyanhydrine de la méthylvanilline (p. 356) (B. 42, 2949). **Acide homovératrique** $(\text{CH}_3\text{O})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{COOH}$, F. 99°.

Acide [2,5]-dioxiphénylacétique, *acide homogentisique*, F. 147°; on le trouve dans l'urine humaine dans les cas d'alcaptonurie; il cristallise avec $11\text{H}_2\text{O}$. On l'a préparé synthétiquement à partir du diméthoxyphénylacétonitrile correspondant, produit d'action de KCN sur le chlorure de diméthoxybenzyle et par action de HI à l'ébullition sur l'acide [2,5]-dioxymandélique (C. 1907 II, 904).

Acide s-dioxiphénylacétique $(\text{HO})_2[3,5]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, F. 54° (comp. B. 31, 2016); on l'obtient par action des alcalis sur l'éther dioxiphényldicarboxyacétique $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_3[3,5](\text{OH})_2[1]\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, F. 98°, produit de condensation de l'éther acétonedicarbonique sous l'influence du sodium (p. 49) (comp. C. 1899 II, 489; 1901 II, 963). Par action de la chaleur sur son sel d'argent, on obtient l'orcine.

Acide hydrocaféique ou *acide β -[3,4]-dioxiphénylpropionique*; cet acide comme l'acide α -homoprotocatéchnique renferme ses groupements substituants dans la même position que l'acide protocatéchnique:



L'acide hydrocaféique lui-même et ses éthers-oxydes se forment par hydrogénation à l'aide d'amalgame de sodium de l'acide [3,4]-dioxycinnamique correspondant ou acide caféique et de ses dérivés, les acides féru-lique et isoféru-lique (B. 11, 650; 13, 758); l'éther méthylé-lique s'obtient également par oxydation de l'acide β -hydropipéru-lique (v. ce nom) (B. 20, 421). L'acide hydrocaféique fournit avec le perchlorure de fer la même coloration que l'acide protocatéchnique (p. 370).

Acide hydro-ombellique, *acide β -[2,4]-dioxiphénylpropionique* $(\text{HO})_2[2,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, se décompose à 110°. On l'obtient par réduction de l'ombelliféroné, δ -lactone de l'acide [2,4]-dioxycinnamique, à l'aide d'amalgame de sodium; le perchlorure de fer le colore en vert.

Acide hydroquinonepropionique $(\text{HO})_2[2,5]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$; sa lactone, F. 163°, s'obtient par oxydation de l'acide *o*-hydrocoumarique à l'aide de persulfate de potassium en solution alcaline (C. 1907 II, 904).

4c. **Acides trioxybenzoïques** $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$. — Des six isomères que la théorie permet de prévoir, quatre sont connus. Le plus important est l'acide gallique:

Acide gallique $(\text{HO})_3[3,4,5]\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$. Il fond vers 220° en se décomposant en CO_2 et pyrogallol. On le rencontre à l'état libre dans le thé, le *Divi-divi*, fruit de *Cesalpinia coriaria*, dans les racines de grenadier et dans un grand nombre d'autres végétaux. On l'obtient à partir de l'acide tannique ou *tannin*, par action des acides étendus à l'ébullition. On le prépare synthétiquement par fusion avec la potasse caustique de l'acide *s*-bromodioxibenzoïque et de l'acide bromoprotocatéchnique.

L'acide gallique cristallise en aiguilles soyeuses. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans

l'éther. Il possède une saveur faiblement acide et astringente. Il réduit les sels d'or et d'argent et cette propriété le fait employer comme révélateur en photographie. Le perchlorure de fer donne dans sa solution un précipité bleu noir. Ses sels alcalins absorbent l'oxygène atmosphérique en se colorant en brun.

L'acide gallique chauffé avec l'acide sulfurique se transforme en *acide rufigallique* (v. ce nom), dérivé de l'anthracène. L'acide arsénique, le persulfate de potassium et l'iode l'oxydent en *acide ellagique* $C_{12}H_6O_8$, que l'on doit vraisemblablement envisager comme la dilactone d'un acide hexaoxybiphénylédicarbonique

$$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2 \cdot \text{O} \\ | \\ \text{O} - \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO} \end{array}$$

(M. 29, 263) et que l'on obtient très facilement

par oxydation du tannin à l'aide d'eau oxygénée, en même temps d'ailleurs que l'*acide lutéique*, monolactone correspondant à l'acide ellagique :

$\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2$ L'acide ellagique distillé sur de la poudre de zinc donne naissance au fluorène (v. ce nom). En solution alcaline, l'acide gallique se transforme en *galloflavine* (v. ce nom), matière colorante jaune du groupe de la xanthone. L'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium le dédoublent en acide isotrichloroglycérique ou acide trichloropyruvique (t. I).

Gallate basique de bismuth $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{Bi}(\text{OH})_2$, utilisé sous le nom de *dermatol* comme antiseptique inodore. **Oxyiodogallate basique de bismuth** $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{Bi}(\text{OH})\text{I}$, employé sous le nom d'*airol* comme succédané de l'iodeforme.

Gallate d'éthyle $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, F. 144°, anhydre.

Acide O₃-triméthyl, et **O₃-triéthylgallique** $(\text{RO})_3\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$, F. 168° et 112°. L'éther oxyde O-triméthylé conduit par action de l'acide chlorhydrique à chaud à l'**acide [3,5]-O₂-diméthylgallique** $\text{HO}[\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$, F. 202°, identique à l'*acide syringique* (de la syringine) et que l'on obtient également par oxydation des acides sinapique ou oxydiméthoxycinnamique. **Acide [4]-O-méthylgallique**, F. 240°, action du sulfate neutre de méthyle sur l'acide gallique (B. 36, 215, 660). **Acide O₂-méthylène-O-méthylgallique**, **acide myristicique** $(\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{O}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$, F. 130-135° (B. 24, 3821). **Acide triacétylgallique**, F. 170° (décomp.).

Anilide gallique, *gallanol*, utilisé en thérapeutique ainsi que l'**acide dibromogallique**, *gallobromol*, F. 140°. Autres dérivés de l'acide gallique, v. C. 1899 I, 425 ; 1901 I, 829.

Acide pyrogallolcarbonique $(\text{HO})_3[2,3,4]\text{-C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H} + 1/3 \text{H}_2\text{O}$; on l'obtient par action d'une solution de bicarbonate de potassium à l'ébullition sur le pyrogallol (p. 246) (B. 18, 3205). Il se décompose à 195-200° et se sublime sans décomposition dans un courant d'acide carbonique. Le perchlorure de fer le colore en violet. Éther oxyde triéthylé $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$, F. 103°, oxydation de l'acide triéthylédaphnélique (v. ce nom).

Acide phloroglucinecarbonique $(\text{HO})_3[2,4,6]\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$; il se décompose déjà à 100° en CO_2 et phloroglucine (p. 247), d'où on l'obtient par action d'une solution de carbonate de potassium à l'ébullition (B. 18, 1323). **Ethers oxydes** de l'acide phloroglucinecarbonique, v. C. 1903 I, 966.

Acide oxyhydroquinonecarbonique $(\text{OH})_3[1,2,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$, F. 217-218° (décomp.), fixation d'acide carbonique sur l'oxyhydroquinone en solution bicarbonatée à l'ébullition (B. 34, 2840).

Acide O₃-triéthylxyhydroquinonecarbonique $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3[2,4,5]\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$, F. 134°, action de KMnO_4 sur l'acide O₃-triéthyl- α ou β -esculetique (B. 16, 2113). **Acide**

O₂-triméthylhydroquinonecarbonique, *acide asaronique*, F. 144°; on l'obtient aussi par oxydation de l'aldéhyde asarylique synthétique (p. 358) (B. 32, 290).

Acide iridique, *acide α-homo-O₂-diméthylgallique* (CH₃O)₂(HO)[3,4,5]C₆H₂CH₂CO₂H, F. 118°; on l'obtient, à côté d'acide formique et d'irétol, par dédoublement de l'irigénine à l'aide d'hydrate de baryte (B. 26, 2015).

Acide triméthylhomogallique, *acide méthyliridique* (CH₃O)₃[3,4,5]C₆H₂.CH₂COOH, F. 120°; il se forme par oxydation de l'élémicine (v. ce nom) ou, synthétiquement, à partir de l'aldéhyde triméthylgallique (B. 41, 3662).

Appendice. — Tannins, tanins, acides tanniques. — On désigne sous le nom de tannins ou d'acides tanniques des substances très répandues dans le règne végétal, solubles dans l'eau et douées d'une saveur très astringente; les sels ferreux les colorent en bleu foncé ou en noir (fabrication des encres); ils précipitent la gélatine de ses solutions et fournissent avec les peaux d'animaux une combinaison connue sous le nom de cuir. L'acétate de plomb, d'autre part, les précipite de leurs solutions.

Un certain nombre de ces acides tanniques semblent n'être autres que des glucosides (éthers oxydés formés par les sucres) de l'acide gallique ou tout au moins leurs produits de déshydratation. Sous l'influence des acides étendus à l'ébullition, ils se dédoublent en acide gallique et glucose. D'autres renferment, au lieu de glucose, de la phloroglucine (p. 247). Par fusion avec la potasse caustique, les tannins donnent généralement naissance à l'acide protocatéchique et à la phloroglucine.

La constitution de la plupart des combinaisons de ce groupe n'est pas encore établie. Systématique des tannins, v. C. 1899 I, 559.

Tannin, acide tannique, acide gallotannique; on le rencontre en grande quantité (environ 50 p. 100) dans la noix de galle, concrétions pathologiques des chênes *Quercus infectoria* qui se forment à la suite de piqûres d'insectes; on le trouve en outre dans le sumac, *Rhus coriaria*, dans le thé et dans d'autres substances végétales.

On extrait généralement le tannin des noix de galle. Les noix sont épuisées avec un mélange d'éther et d'alcool. La solution se sépare en deux couches: la couche aqueuse inférieure renferme principalement du tannin que l'on obtient par évaporation. On le purifie par redissolution dans un mélange d'alcool amylique ou d'éther et de benzène (B. 31, 3169) et précipitations fractionnées.

Le tannin pur est une masse incolore, brillante, amorphe, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther. Il est précipité de ses solutions aqueuses par addition d'un grand nombre de sels; on peut également l'extraire de ses solutions aqueuses par l'acide acétique. Le perchlorure de fer colore sa solution en bleu foncé (encre). Le tannin se fixe intégralement sur les peaux d'origine animale que l'on immerge dans ses solutions; il est précipité de ses solutions par la gélatine. Sur ces diverses propriétés reposent plusieurs procédés de dosage. Le tannin ordinaire est optiquement actif, $[\alpha]_D =$ environ $+ 60^\circ$; ce n'est pas une combinaison définie et l'on peut, en effet, séparer un composé doué d'un pouvoir rotatoire supérieur $[\alpha]_D =$ environ $+ 76^\circ$.

Le tannin semble être constitué par un mélange d'acide digallique inactif $(HO)_3C_6H_2CO.O C_6H_2(OH)_2CO_2H$ et de son produit de réduction : la leucotannine optiquement active $(HO)_3C_6H_2CH(OH).OC_6H_2(OH)_2CO_2H$; Cette hypothèse est, par contre, en contradiction avec la faible conductibilité électrique et avec le poids moléculaire élevé du tannin (B. 43, 628). Les acides et les alcalis étendus dédoublent intégralement le tannin en acide gallique; l'eau oxygénée à l'ébullition l'oxyde en acide ellagique (p. 374) et acide lutéique (p. 374). Par distillation sur la poudre de zinc, il donne naissance au diphenylméthane.

Acide digallique (v. plus haut), cristallise avec $2H_2O$, F. anhydre 268-270° (décomp.); on l'obtient à partir du tannin par l'intermédiaire de son dérivé carbéthoxylé. L'acide digallique jouit, en ce qui concerne son action sur la gélatine, la peau, $FeCl_3$, son oxydabilité par H_2O_2 et son hydrolyse, des mêmes propriétés que le tannin. Son pentaacétate, F. 211-214°, conduit, par réduction à l'aide de poudre de zinc et d'acide acétique, à l'hexaacétyleucotannine (v. plus haut), F. 154°, que l'on peut isoler également à partir des produits d'acétylation du tannin.

À côté de l'acide digallique obtenu à partir du tannin, on connaît les acides galliques $C_{11}H_{10}O_9$, obtenus par action de $POCl_3$ ou de l'acide arsénique sur l'acide gallique et que l'on avait à l'origine confondus avec le tannin : ils en diffèrent cependant par leur inactivité optique, leur conductibilité sensiblement plus élevée et parce que l'acide arsénique ne les coagule pas (B. 31, 3167).

Acide gallylgallique $C_{11}H_{10}O_9$, acide cétotannique qui fournit une oxime et une phénylhydrazone v. B. 22, R. 754; 23, R. 24.

Un certain nombre d'autres acides tanniques contenus dans les plantes n'ont été que peu étudiés; nous citerons en particulier les suivants :

Acide kinotannique; il constitue le principe essentiel du kino; suc-desséché de *Pterocarpus Marsupium* et *Coccoloba uvifera*. Sa solution est colorée en vert par les sels ferreux. Par fusion avec la potasse caustique, il fournit la phloroglucine.

Acide cachoutannique, contenu dans le cachou, extrait du *Mimosa Catechu*. Les sels ferreux le colorent en vert sale (v. p. 370). Le cachou renferme en outre la catéchine ou acide catéchique $C_{15}H_{14}O_6 + 4H_2O$ (p. 371).

Acide morintannique, maclurine $C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$; il se trouve dans le bois jaune de *Morus tinctoria* et s'extrait en même temps que le morin par l'eau chaude. Le morin se sépare de la solution par refroidissement; la maclurine est précipitée de la solution concentrée par l'acide chlorhydrique (p. 371) sous forme d'une poudre cristalline jaune soluble dans l'eau chaude et l'alcool. Les sels ferreux colorent sa solution en vert noir. Fondu avec la potasse caustique, il se décompose en acide protocatéchique et phloroglucine; il fournit des dérivés pentaacétylés (C. 1897 I, 466). Le morin $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$ (v. plus haut) se dédouble en phloroglucine et résorcine; l'acide nitrique l'oxyde en acide β -résoreylique. Constitution, v. B. 29, R. 646.

Acide caféannique $C_{16}H_{14}O_{16}$, contenu dans les grains de café et dans le thé de Paraguay. Sa solution n'est pas précipitée par la gélatine; le perchlorure de fer le colore en vert. Par action de la potasse caustique à l'ébullition, il se dédouble en acide caféique (v. ce nom) et sucre. Par fusion avec la potasse caustique, il donne naissance à l'acide protocatéchique (p. 370).

Acide quercitannique; il est contenu dans l'écorce du chêne à côté de l'acide gallique, de l'acide ellagique (p. 374) et de la quercite (v. ce nom); on l'obtient

sous forme d'une poudre rougeâtre peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'éther acétique et répondant à la formule $C_{19}H_{16}O_{10}$. Le perchlorure de fer colore sa solution en bleu foncé. Sous l'influence de l'acide sulfurique à l'ébullition il se transforme en rouge de chêne $C_{28}H_{26}O_{17}$ (?).

Acide quinotannique; cet acide se trouve combiné aux alcaloïdes du quinquina dans l'écorce du quinquina. Il est analogue à l'acide gallotannique ordinaire, mais les sels ferreux colorent ses solutions en vert. Sous l'influence des acides étendus à l'ébullition, il se dédouble en sucre et rouge de quinquina, substance brune amorphe qui, fondue avec la potasse caustique, se décompose en acide protocatéchique et acide acétique.

2. Polyalcools aromatiques renfermant un seul oxhydrile dans une même chaîne latérale et produits d'oxydation correspondants.

1. Di- et Trialcools aromatiques.

Alcools xylyléniques $C_6H_4(CH_2OH)_2$; on les obtient par action du carbonate de soude à l'ébullition sur les chlorures et bromures xylyléniques isomères; l'isomère ortho, l'alcool^o phtalique s'obtient également par réduction du chlorure d'o-phtalyle en milieu acétique à l'aide d'un excès d'amalgame de sodium (B. 12, 646); l'alcool m-xylylénique s'obtient aussi par réduction électrolytique de l'acide isophtalique (B. 39, 2936).

Alcool 1,2-phtalique, F. 62°; Dichlorure, F. 55°; Dibromure, F. 95°.
 — 1,3-xylylénique — 46°; — — 34°; — — 77°.
 — 1,4-xylylénique — 112°; — — 100°; — — 143°.

Les trois chlorures se forment, d'autre part, par action de PCl_3 à 150° sur les xylènes (B. 19, R. 24), les bromures par action du brome sur les xylènes à l'ébullition ou à la lumière solaire (B. 18, 1278).

Oxyde d'o-xylylène, phtalane $C_6H_4(CH_2)_2O$, E. 192°, huile incolore à odeur intense d'amandes amères; on l'obtient en chauffant le bromure d'o-xylylène avec les alcalis caustiques (B. 40, 963).

Oxyde de tétrachloroxylylène $C_6Cl_4(CH_2)_2O$, F. 218° (A. 238, 334).

Sulfhydrates de xylylène $C_6H_4(CH_2)_2SH_2$, 1,2- F. 46°; 1,3- huile, E. 157°; 1,4- F. 47°, action de KSH alcoolique sur les bromures de xylylène. Le sulfhydrate de 1,2-xylylène se combine aux aldéhydes et aux cétones en donnant naissance, par élimination d'eau, aux mercaptals et aux mercaptols cycliques

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup S \diagdown \\ \diagdown S \diagup \end{array} \begin{array}{c} R \\ R \end{array}$ qui fournissent eux-mêmes des sulfones par oxydation (B. 33, 729; 34, 1772; 35, 1388).

Sulfure d'o-xylylène $C_6H_4(CH_2)_2S$, huile à odeur de mercaptan que l'on obtient par action d'une solution concentrée de K_2S sur le bromure d'o-xylylène à côté de disulfure de dixylylène $[C_6H_4(CH_2)_2S]_2$, F. 234°, que l'on obtient plus facilement par action du bromure de xylylène sur $C_6H_4(CH_2)_2SNa_2$. Le sulfure de xylylène donne, par oxydation, naissance à l'o-xylylènesulfone $C_6H_4(CH_2)_2SO_2$, F. 152°; son polymère fournit une disulfone $[C_6H_4(CH_2)_2SO_2]_2$; le disulfure de dixylylène fixe le brome en fournissant un dibromure stable $[C_6H_4(CH_2)_2SBr]_2$, F. 111° (B. 36, 183).

o-Xylylènediamine $C_6H_4[1,2](CH_2NH_2)_2$, liquide; elle se forme par action du bromure d'o-xylylène sur la phtalimide potassée (B. 21, 578), ainsi que par réduction de la phtalazine (p. 379). Par action de la chaleur sur son chlorhydrate, elle donne naissance à l'o-xylylène-imine:

o-Xylylène-imine, *dihydroisoindol* $C_6H_4(CH_2)_2NH$, E. 243°; elle se forme par réduction de la chlorophthalazine $C_6H_4 \begin{matrix} (CCL:N \\ | \\ CH:N \end{matrix}$ et fournit un grand nombre de dérivés (B. 33, 2808).

Par contre, on obtient par action d'ammoniaque sur le bromure de xylylène le bromure de bisxylylène-ammonium $C_6H_4(CH_2)_2N.Br(CH_2)_2C_6H_4$ qui, par action plus profonde d'ammoniaque, se transforme en bisxylylènediamine $[C_6H_4(CH_2)_2NH]_2$, F. 80°, E. 130-133°. Le bromure de xylylène se combine également aux amines primaires, secondaires et tertiaires. Les amines primaires acycliques ou cycliques donnent généralement naissance à des N-alcoyl- ou -arylxylylène-imes; par contre, il se produit dans le cas des amines cycliques qui renferment des groupements substituants en position ortho par rapport au groupement NH_2 un *empêchement stérique* qui s'oppose à la cyclisation: on obtient les diarylxylylènediamines. Les amines secondaires conduisent le plus souvent à des bromures de xylylène-ammonium cycliques $C_6H_4(CH_2)_2N(RR_1)Br$, les amines tertiaires à des bromures de xylylène-diammonium; les produits que fournissent les amines avec le bromure de xylylène sont utilisés avec avantage à la caractérisation des alcaloïdes (B. 40, 852; C. 1899 I, 1246). La triéthylphosphine, de même que les amines tertiaires, se combine au bromure d'*o*-xylylène en fournissant le bromure d'*o*-xylylèneditriéthylphosphonium (B. 33, 606). — Les bromures de *m*-et *p*-xylylène se combinent aux amines en donnant naissance, non pas à des dérivés cycliques, mais, au contraire, à des dérivés des diamines correspondantes $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$ (B. 36, 1672).

Pseudocuménylglycol $CH_3[4]C_6H_3[2,4](CH_2OH)_2$, F. 77° (B. 19, 867).

Mésitylèneglycol $CH_3[4]C_6H_3[3,5](CH_2OH)_2$, E. 200 190°.

ω -Diaminomésitylène $CH_3C_6H_3(CH_2NH_2)_2$, E. 268° (B. 25, 3017).

Mésitylèneglycérine, *mésicérine* $C_6H_3[1,3,5](CH_2OH)_3$, liquide épais (B. 16, 2509).

o-Di- α -oxéthylbenzène $C_6H_4[1,2](CH(OH).CH_3)_2$, huile jaune; elle se forme par action de CH_3MgI sur l'aldéhyde *o*-phthalique; par action d' HCl étendu à l'ébullition, il fournit l'oxyde correspondant, le 1,3-diméthylphthalane $C_6H_4[CH(CH_3)]_2O$, E. 60 122° (B. 44, 986).

p-Di- α -oxéthylbenzène $C_6H_4[CH(OH)CH_3]_2$, liquide, à partir du *p*-diacétylbenzène (B. 27, 2527).

Alcools α, α -diméthyl-, diéthyl- et diisopropyl-*o*-xylyléniques $HOCH_2C_6H_3CR_2OH$, F. 64°, 82° et 108°; ils s'obtiennent par action des dérivés alcoylmagnésiens sur la phthalide (p. 380) et se transforment facilement, par élimination d'eau, en oxydes correspondants, les *phthalanes* (B. 40, 3060).

Les oxy-*m*-xylénols prennent fréquemment naissance, à côté des monoalcools phénols (p. 346), par action de la formaldéhyde et de la soude caustique sur les phénols (B. 40, 2530), par exemple:

2,6-Diméthylol-*p*-crésol, *oxymésitylèneglycol* $HO[1]C_6H_3[4]CH_2[2,6](CH_2OH)_2$, F. 130,5°, à partir du *p*-crésol (B. 42, 2539).

Les alcools aromatiques bivalents renfermant leurs oxhydryles dans deux chaînes latérales différentes fournissent comme les glycols acycliques neuf classes de produits d'oxydation.

2. Aldéhydes alcools. — À cette classe de composés appartient le produit de réduction de la phthalide, l'hydrophthalide $C_6H_4 \begin{matrix} (1)CH_2-O \\ | \\ (2)CH-OH \end{matrix}$, liquide sirupeux

soluble dans l'eau et le produit de réduction de la diméthylphthalide, la diméthylhydrophthalide $C_6H_4 \begin{matrix} [1]C(CH_3)_2 \\ [2]CH(OH) \end{matrix} > O$, F. 89° (A. 248, 61).

Aldéhydes alcools phénols. — Elles prennent synthétiquement naissance par action de la formaldéhyde et de l'acide chlorhydrique sur les aldéhydes phénols. **Alcool o-oxaldéhydo-p-benzylique** $HO[1]CHO[2]C_6H_4[4]CH_2OH$, F. 108°, à partir de l'aldéhyde salicylique (B. 34, 2455).

3. Dialdéhydes aromatiques.

Aldéhydes phtaliques $C_6H_4(CHO)_2$. — Ces aldéhydes qui correspondent aux trois acides phtaliques s'obtiennent en chauffant avec de l'eau ou de l'oxalate de potassium les tétrachlorures ou tétrabromures de xylène de la même manière que la benzaldéhyde se forme à partir du chlorure de benzylidène (p. 279). On les obtient sous forme de leurs tétracétates : $C_6H_4[CH(OCOCH_3)]_2$ par oxydation chromique des trois xylènes correspondants dissous dans un mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique concentré. L'aldéhyde o-phtalique, par action de l'ammoniaque et acidification ultérieure, donne une coloration violet foncé (A. 311, 353). Le tétrachlorure ou de préférence le tétrabromure d'o-xylène se combine à l'hydrazine en donnant

naissance à la *phtalazine* $C_6H_4 \begin{matrix} CH:N \\ CH:N \end{matrix}$ (B. 28, 1830).

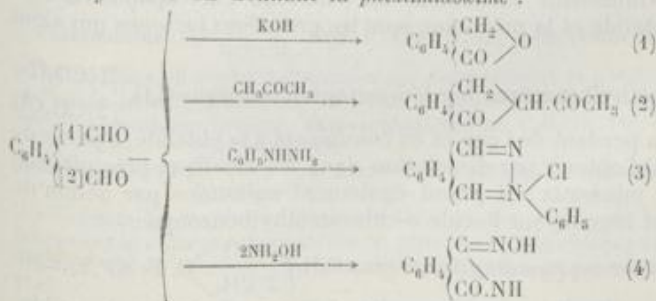
Aldéhyde o-phtalique, F. 56°; dioxime (v. plus loin).

Aldéhyde isophtalique, F. 89°; dioxime, F. 180° (A. 347, 409).

Aldéhyde téréphtalique, F. 116°; dioxime, F. 200° (B. 16, 2995).

Les tétrachlorures d'o-, de m- et p-xylène correspondant aux aldéhydes $C_6H_4(CHCl_2)_2$ s'obtiennent par action de PCl_5 à 150-190° sur les trois xylènes : dér. ortho, F. 89°, E. 273°; dér. méta, E. 273°; dér. para, F. 93°; tétrabromures d'o-, m- et p-xylène $C_6H_4(CHBr_2)_2$, F. 116°, 107° et 169°, action du brome à chaud sur les trois xylènes (A. 347, 107).

Formation de chaînes hétérocycliques à partir de l'aldéhyde o-phtalique : 1. par action des alcalis concentrés, elle donne naissance à la *phtalide*; 2. elle se condense avec l'acétone et la benzophénone en fournissant respectivement la β -acétyl- et la β -benzoylhydrindone; 3. elle se combine au chlorhydrate de phénylhydrazine en conduisant au *chlorure de phénylphtalazonium*; 4. à l'hydroxylamine en donnant la *phtalimidoxime* :



Trialdéhyde mésitylénique $C_6H_3(CHO)_3$, F. 94°; son hexacétate s'obtient par action d'acide chromique et d'anhydride acétique sur le mésitylène (C. 1908 I, 1623).

Les dialdéhydes phénols (oxydialdéhydes) se préparent par la réaction de Reimer (p. 353) à côté des oxymonoaldéhydes et à partir de ces aldéhydes elles-mêmes.

Thymol-dialdéhyde $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_7)(\text{CHO})_2$, F. 79° (B. 16, 2404).

Résorcine-dialdéhyde, *dialdéhyde résorcylique* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CHO})_2$, F. 127° (B. 10, 2212) ; α - et β - **orcine-dialdéhyde**, *dialdéhydes orcyliques* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{CHO})_2$, F. 118° et 168° (B. 12, 1003).

Aldéhyde α - et β -oxyisophtalique $(\text{HO})[4]\text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO})_2$ et $(\text{HO})[2]\text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO})_2$, F. 108° et 88° (B. 15, 2022).

Aldéhyde oxyvitique $\text{HO}(\text{CH}_3)[1,4]\text{C}_6\text{H}_2[2,6](\text{CHO})_2$, F. 133°, aiguilles incolores ; oxydation de l'oxymésitylène glycol (p. 378) (B. 42, 2545).

4. Di- et tricétones. — On ne peut introduire directement dans le noyau benzénique qu'un seul groupement acétyle par la méthode au chlorure d'aluminium (p. 293) : le **p-diacétylbenzène** $\text{C}_6\text{H}_4[1,4](\text{COCH}_3)_2$, F. 114°, s'obtient par action de l'acide sulfurique étendu sur l'éther téréphtalyldimalonique (B. 27, 2527) ; **diéthyltéréphtalyle** $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COC}_2\text{H}_5)_2$ (B. 19, 1850) ; **triacétylbenzène** $\text{C}_6\text{H}_3[1,3,5](\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_3$, F. 163°, cyclisation benzénique de la formylacétone (p. 48).

Dans les carbures benzéniques homologues, au contraire, qui renferment des groupements méthyle en position méta, on parvient à introduire à l'aide d' AlCl_3 un groupement acétyle entre deux groupements méthyle ; c'est ainsi, par exemple, que l'on obtient respectivement à partir du mésitylène, du durool et de l'isodurool : le **diacétylmésitylène** $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3(\text{COCH}_3)_2$, F. 46°, E. 310° ; le **diacétyldurool**, F. 178°, E. 323-326° ; le **diacétylisodurool**, F. 121°, E. 312-317° (B. 28, 3213 ; 29, 1413, 2564).

Diacétylrésorcine $(\text{CH}_3\text{CO})_2[1,5]\text{C}_6\text{H}_2[2,4](\text{OH})_2$, F. 183°, action du chlorure d'acétyle en présence de ZnCl_2 sur la résorcine (C. 1905 I, 814).

Triacétylphloroglucine $(\text{CH}_3\text{CO})_3\text{C}_6(\text{OH})_3$, F. 156° ; on doit vraisemblablement l'envisager comme un dérivé du tricétohexaméthylène (B. 42, 2736).

5. Acides alcools.

Acides oxyméthylbenzoïques, acides carbinolbenzoïques. — Les trois isomères que la théorie permet de prévoir sont connus : ils sont isomères de l'acide mandélique et des acides oxytoluïques. L'acide o-oxyméthylbenzoïque se transforme facilement en γ -lactone correspondante : la phtalide. La phtalide et la méconine sont les premières lactones qui aient été obtenues.

Acide o-oxyméthylbenzoïque, acide o-méthylolbenzoïque $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \{1\} \text{CO}_2\text{H} \\ \{2\} \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$ il fond à 120° en perdant de l'eau et en conduisant à la phtalide, à partir de laquelle on peut l'obtenir par dissolution dans les alcalis et précipitation par les acides minéraux ; il prend également naissance par action de l'oxyde d'argent humide sur l'acide o-chlorométhylbenzoïque.

Phtalide, lactone o-oxyméthylbenzoïque $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \{1\} \text{CO} \\ \{2\} \text{CH}_2 \end{matrix} \text{O}$, F. 83°, E. 290°. La phtalide a été obtenue pour la première fois à partir de l'acide o-phtalique. Elle se forme 1. à partir de l'acide o-oxyméthylbenzoïque soit en l'abandonnant au contact de l'eau, soit par action de la chaleur (B. 25, 524), 2. par réduction, à l'aide de poudre de zinc et d'acide acétique, du chlo-

rure de phtalide (B. 10, 1445), 3. par réduction de l'anhydride phtalique à l'aide de poudre de zinc et d'acide acétique (B. 17, 2178) ou de nickel et d'hydrogène à 200° (C. 1907 II, 1333), 4. par action du brome à 130-140° sur l'acide o-toluique, 5. par action d'une solution de nitrate de plomb à l'ébullition sur le dichlorure de xylène symétrique (p. 377). On la prépare 6. par dédoublement, à l'aide de potasse caustique, de la nitrosophthalimidine (v. plus loin) obtenue à partir de la phtalimide (A. 247, 291), 7. par action de HCl à 100° sur le chlorure d'o-cyanobenzyle en milieu acétique (B. 25, 3021), ou 8. par action de la chaleur sur l'acide phtalidecarbonique (v. ce nom) (B. 31, 374).

Le permanganate de potassium l'oxyde en acide phtalique, l'amalgame de sodium le réduit en hydrophthalide (p. 378) et l'acide iodhydrique en acide toluïque. V. également acide aldéhyde phtalique (p. 384), acide phtalique et acide ω-cyano-o-toluique (p. 397). La phénylhydrazine et l'hydrate d'hydrazine se fixent sur la phtalide (B. 26, 1273 ; 33, 766).

A l'acide o-oxyméthylbenzoïque se rattachent de nombreux dérivés qui se transforment partiellement, de la même manière que l'acide lui-même, en combinaisons hétérocycliques.

Acide o-chlorométhylbenzoïque $\text{ClCH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{H}$, F. 131°, action de l'eau sur le chlorure de phtalide par départ d'HCl; éther éthylique, E. 141°, action de l'alcool sur le chlorure de phtalide (Communication de R. Anschütz).

Chlorure d'o-chlorométhylbenzoyle, chlorure de phtalide $\text{ClCH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$, E. 12 135°; il s'obtient par action de PCl_5 à 55-60° sur la phtalide et se condense avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium en donnant naissance à l'anthranol (Communication de R. Anschütz).

o-Chlorométhylbenzamide $\text{ClCH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH}_2$, F. 190° (décomp.); on l'obtient en dirigeant un courant de NH_3 sec dans une solution étherée de chlorure de phtalide et par action de l'acide sulfurique concentré sur son nitrile; **o-chlorométhylbenzanilide** $\text{ClCH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHC}_6\text{H}_5$, F. 115°.

o-Chlorométhylbenzonitrile, chlorure d'o-cyanobenzyle $\text{ClCH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$, F. 252°; il prend naissance lorsque l'on fait passer un courant de chlore dans le nitrile o-toluique à l'ébullition (p. 316) (B. 20, 2222). L'alcool cyanobenzylque correspondant $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ n'est connu que sous forme d'éthers oxydes (B. 25, 3018).

Phtalimidine $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{[4]CO} \\ \text{[2]CH}_2 \end{matrix} \text{NH}$, F. 150°, E. 337°; on l'obtient en chauffant la phtalide dans un courant d'ammoniac, en réduisant la phtalimide par l'étain et l'acide chlorhydrique (A. 247, 291) et par action de l'acide chlorhydrique sur l'o-cyanobenzylamine. **Nitrosophthalimidine** $\text{C}_6\text{H}_4\text{ON.NO}$, F. 156°. **Pseudo-**

phtalimidine $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{[1]C} \\ \text{[2]CH}_2 \end{matrix} \begin{matrix} \text{=NH} \\ \text{O} \end{matrix}$, huile; on l'obtient en chauffant l'o-chlorométhylbenzamide (v. plus haut) à 130-140°, ou par action de l'ammoniac alcoolique sur le chlorure de phtalide (v. plus haut); son chlorhydrate se dédouble déjà à froid en solution aqueuse, en chlorure d'ammonium et phtalide (B. 31, 2732).

Phtalide-anile, N-phénylphtalimidine $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{[1]CO} \\ \text{[2]CH}_2 \end{matrix} \text{NC}_6\text{H}_5$, F. 160°, on l'obtient en chauffant la phtalide avec l'aniline à 200-220°, par réduction du phtalanile à l'aide d'étain et d'acide chlorhydrique, par distillation sous pression réduite

de l'o-chlorométhylbenzanilide (Communication de R. Anschütz) et par action d'une solution de carbonate de potassium à l'ébullition sur l'o-cyanobenzylaniline.

o-Cyanobenzylamine $\text{NH}_2\text{CH}_2(2)\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$, huile incolore se prenant en masse cristalline; on l'obtient par action du chlorure d'o-cyanobenzyle sur la phtalimide potassée (B. 20, 2233; 31, 2738). **Acide o-diéthylbenzylaminicarbonique** $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, F. 105° (A. 300, 163). **o-Cyanobenzylméthylamine** $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, F. 125° (J. pr. Ch. [2] 80, 102).

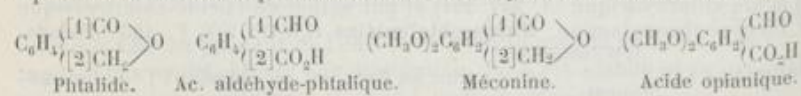
Thiophthalide $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{[1]CO} \\ \diagdown \\ \text{[2]CH}_2 \end{matrix} \text{S}$, F. 60° et **sélénophthalide** $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{[1]CO} \\ \diagdown \\ \text{[2]CH} \end{matrix} \text{Se}$, F. 58°

(v. A. 247, 299; B. 24, 2569). **Thiophthalimidine** $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C(NH)} \end{matrix} \text{S}$ ou **o-cyanobenzylmercaptan** $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})\text{CH}_2\text{SH}$, F. 62°; on l'obtient par action de l'acide sulfurique sur le sulfocyanate d'o-cyanobenzyle $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})\text{CH}_2\text{SCN}$, F. 86° ou par action du sulfhydrate de potassium sur le chlorure d'o-cyanobenzyle; sous l'influence d'un excès de ce dernier composé, on obtient la dithiophthalide $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CS} \end{matrix} \text{S}$, F. 68°, qui perd facilement H_2S en donnant naissance à un dérivé du stilbène (v. ce nom) (B. 31, 2646).

Les phtalides substituées dans le reste benzénique sont également connues: on les obtient généralement à partir des acides o-phtaliques; nous citerons en particulier les différents termes suivants:

p-Nitrophthalide $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{[1]CO} \\ \diagdown \\ \text{[2]CH}_2 \end{matrix} \text{O}$, F. 135°; on l'obtient par oxydation chromique en milieu acétique de l'α-nitronaphtalène (A. 202, 249). **p-Oxyphthalide** $\text{HO.C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{[1]CO} \\ \diagdown \\ \text{[2]CH}_2 \end{matrix} \text{O}$, F. 222° (A. 233, 235), à partir de l'acide p-oxy-o-phtalique.

Méconine, [5,6]-diméthoxyphthalide $(\text{CH}_3\text{O})_2[5,6]\text{C}_6\text{H}_2 \begin{matrix} \text{[1]CO} \\ \diagdown \\ \text{[2]CH}_2 \end{matrix} \text{O}$, F. 402°, lactone de l'acide méconique, acide stable uniquement sous forme de sels: son nom est dérivé de *μῆκων*, pavot. La méconine se trouve à l'état naturel dans l'opium, dans lequel elle fut découverte en 1832 par Couerbe et elle prend, d'autre part, naissance par action de l'eau à l'ébullition sur la narcotine (v. ce nom) (Wöhler et Liebig, 1842). On l'obtient, de la même manière que la phtalide à partir de l'acide aldéhyde phtalique, par action de l'amalgame de sodium sur l'acide opianique (p. 385), acide aldéhyde correspondant, et précipitation consécutive par les acides: c'est la première lactone connue:



Elle se forme synthétiquement à partir du produit de condensation du chloral avec l'éther 2,3-diméthoxybenzoïque, la diméthoxytrichlorométhylphthalide $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CH}(\text{CCl}_3) \end{matrix} \text{O}$; ce composé, traité par les alcalis, fournit un acide qui se transforme lui-même en méconine sous l'action de la chaleur (A. 301, 359).

ψ-Méconine, 3,4-diméthoxyphthalide $(\text{CH}_3\text{O})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_2 \begin{matrix} \text{[1]CO} \\ \diagdown \\ \text{[2]CH}_2 \end{matrix} \text{O}$, F. 132°; on

l'obtient à partir de l'imide hémipinique de la même manière que la phtalide à partir de la phtalimide (B. 20, 884).

Lactone o- α -oxyéthylbenzoïque, α -méthylphtalide C_8H_8 , $\begin{matrix} [1]CO \\ \diagup \\ O \\ \diagdown \\ [2]CH-CH_3 \end{matrix}$, E. 275°;

on l'obtient par réduction à l'aide d'amalgame de sodium de l'acide acétophène-o-carbonique (p. 386) et par action de CH_3MgI sur l'acide aldéhyde o-phtalique (B. 38, 3981); III et le phosphore la réduisent en acide o-éthylbenzoïque. L' α -éthylphtalide, F. 12°, E. 291°, s'obtient par un procédé analogue (B. 29, 2533; 32, 960).

Diméthylphtalide, lactone o- β -oxyisopropylbenzoïque C_8H_{10} , $\begin{matrix} CO \\ \diagup \\ O \\ \diagdown \\ C(CH_3)_2 \end{matrix}$, F. 67°, E. 270°, action de CH_3MgI sur l'anhydride phtalique (B. 37, 735); les diéthyl-, dipropyl- et diisopropylphtalides, F. 54°, 76° et 84° s'obtiennent par le même procédé (C. 1909 II, 525).

Lactone o- β -oxéthylprotocatéchique $C_8H_8(OH)_2$, $\begin{matrix} [1]CO \cdot O \\ \diagup \\ [2]CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$; elle possède des relations étroites avec un certain nombre d'alcaloïdes telles que la *corydaline*, la *berbérine*, etc... (v. ces noms).

Acide m-oxyméthylbenzoïque; il est connu uniquement sous forme de son éther oxyde dimoléculaire $O[CH_2[3]C_6H_4COOH]_2$, F. 180°, qui se forme à partir du chlorure de m-cyanobenzyle $Cl.CH_2[3]C_6H_4CN$, F. 67°, E. 259°, produit d'action du chlore sur le nitrile m-toluique (p. 316). **Acide ω -chloro-m-toluique**, E. 135°. **Acide m-benzylaminocarbone** $NH_2.CH_2[3]C_6H_4.CO_2H$, F. 216°; m-cyanobenzylamine $NH_2.CH_2[3]C_6H_4CN$, v. B. 34, 3367.

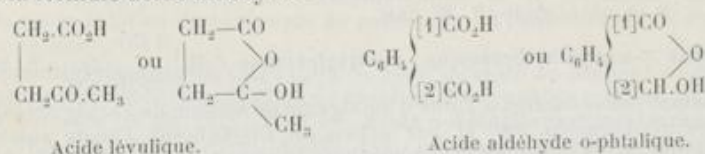
Acide p-oxyméthylbenzoïque $HO.CH_2[4]C_6H_4CO_2H$, F. 181°, on l'obtient : 1. à partir de l'acide p-bromométhylbenzoïque $Br.CH_2[4]C_6H_4CO_2H$ (A. 162, 342), 2. par action d'une solution concentrée de soude caustique sur l'aldéhyde téréphtalique (A. 231, 372). **Alcool p-cyanobenzyl** $HOCH_2[4]C_6H_4CN$, F. 133°, action de CO_2K_2 sur le chlorure de p-cyanobenzyle, F. 79°, E. 263°. **p-Chlorométhylbenzamide** $CH_2Cl[4]C_6H_4CONH_2$, F. 173°. **Acide p-chlorométhylbenzoïque** $CH_2Cl[4]C_6H_4CO_2H$, F. 199° (B. 24, 2416). **Acide benzylamine-p-carbonique**, écailles jaunes et acide diéthylbenzylamine-p-carbonique, F. 150°, v. B. 23, 1060; A. 310, 207; p-cyanobenzylamine, v. B. 34, 3368.

Acide p-chlorométhylsalicylique $ClCH_2[4]C_6H_4[1]OH[2]COOH$, F. 163°, action de la formaldéhyde et d' HCl sur l'acide salicylique (C. 1901, I, 1394).

Acides m- et p-oxyisopropylbenzoïques $(CH_3)_2C(OH).C_6H_4CO_2H$, F. 123° et F. 155°, on les obtient à partir du m-cymène (A. 275, 159) et du p-cymène; l'isomère para se forme également par oxydation permanganique de l'acide cuminique (p. 305). L'acide 3-amino-4-oxyisopropylbenzoïque qui dérive de l'acide para se transforme par action des anhydrides d'acides en *acides coumazoniques* (v. ce nom).

6. **Acides aldéhydes**. — Les termes les plus importants de cette série sont les acides aldéhydes o-phtaliques et l'acide aldéhyde 5,6-diméthoxy-o-phtalique ou acide opianique. Dans les acides aldéhydes phtaliques, le groupement aldéhyde se trouve en position γ par rapport au groupement carboxyle. Comme les acides γ -cétoniques acycliques, ou acides lévuliques (v. t. I), les acides aldéhydes phtaliques fournissent des dérivés monoacétylés dont l'existence et les propriétés semblent correspondre beaucoup plutôt à la formule γ -oxylactone (Liebermann, B. 49, 765, 2288)

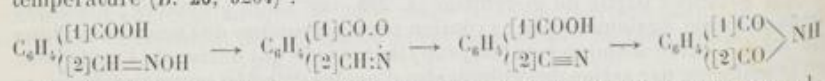
qu'à la formule acide aldéhyde :



L'acide opianique fournit deux séries d'éthers sels correspondant respectivement aux éthers sels de la forme acide aldéhyde et de la forme γ -oxylactone.

Les anhydrides d'oximes de l'acide aldéhyde phtalique et de l'acide opianique jouissent d'une propriété remarquable : sous l'influence de la chaleur, ils se transposent en phtalimides correspondants en donnant lieu à un dégagement de chaleur considérable : l'anhydride de l'acide aldoxime-phtalique se transforme d'abord en acide o-cyanobenzoïque qui, par fusion, donne naissance à la phtalimide. La détermination de la chaleur de combustion de l'anhydride opianoximique et de l'hémipinimide a montré que la quantité de chaleur dégagée (52,6 cal. par mol. gr.) dans la transformation de ces deux composés l'un dans l'autre correspond à 10 fois l'énergie de transformation moléculaire de l'acide allocinnamique en acide cinnamique et à plus de 8 fois celle de l'acide maléique en acide fumarique (B. 25, 89).

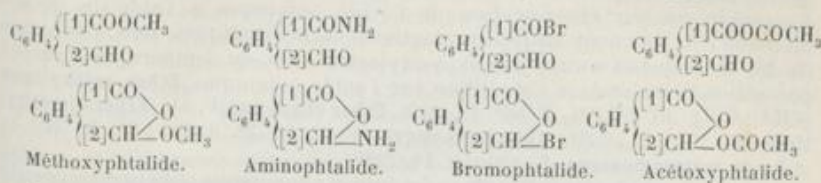
Acide aldéhyde o-phtalique (formules v. plus haut), F. 97°. On l'obtient : 1. par action de l'eau à chaud sur la bromophtalide (v. plus loin) ; en chauffant avec l'acide chlorhydrique 2. l' ω -pentachloro-o-xylène et 3. le chlorure de cyanobenzylidène (B. 20, 3197). On le prépare 4. en chauffant avec une solution de bisulfite l'acide phtalonique obtenu par oxydation du naphthalène (B. 31, 374). L'acide aldéhyde phtalique se combine à l'hydrazine en donnant naissance à la *phtalazone* (v. ce nom) $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} (1)\text{CO}-\text{NH} \\ (2)\text{CH}=\text{N} \end{array} \right.$, F. 183°, à la phénylhydrazine en fournissant la *phénylphtalazone*, F. 105° (B. 26, 531), à l'hydroxylamine en conduisant, en solution aqueuse à l'acide *benzaldoxime-o-carbonique*, F. 120°, en solution alcoolique à l'*anhydride benzaldoxime-o-carbonique*, *benzoorthoxazinone*, F. 145° ; ce dernier composé s'isomérise, lorsqu'on le chauffe à 145°, en acide o-cyanobenzoïque et donne lieu à un dégagement de chaleur considérable (v. plus haut) ; l'acide o-cyanobenzoïque se transforme lui-même en phtalimide lorsqu'on le chauffe à plus haute température (B. 26, 3264) :



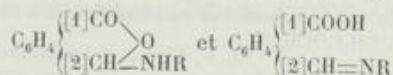
L'acide aldéhyde phtalique et l'acide opianique se combinent à la benzylhydrazine et à la β -phénylhydroxylamine en fournissant tout d'abord les dérivés aldéhydiques correspondants (B. 34, 1017).

Méthoxyphtalide, éther oxyde méthylique de l'acide aldéhyde phtalique, F. 44° ; **éthoxyphtalide**, F. 66° et **aminophtalide**, amide de l'acide aldéhyde phtalique ; on les obtient par action des alcools méthylique et éthylique et de l'ammoniaque sur la bromophtalide ou bromure d'acide aldéhyde phtalique, F. 85°, produit d'action des vapeurs de brome sur la phtalide à 140°. **Acide aldéhyde acétylphtalique**, *acétozyphtalide* ; il se forme par action de l'anhydride acétique sur l'acide aldéhyde phtalique. **Oxyde de diphtalide** $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} (1)\text{CO} \\ (2)\text{CH} \end{array} \right. \text{O} \text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{CO}(1) \\ \text{CH}(2) \end{array} \right. \text{C}_6\text{H}_4$

F. 224°, action de la chaleur (240-250°) ou de la bromophtalide (B. 31, 371, *Ann.*) sur l'acide aldéhyde phtalique. Suivant que l'on attribue à l'acide aldéhyde phtalique l'une ou l'autre des deux formules auxquelles il peut répondre, on peut formuler les dérivés précédents de deux façons différentes :



Dans le cas de l'acétoxyphthalide et de l'oxyde de diphtalide la formule anhydride d'acide semble invraisemblable. L'acide aldéhyde phtalique et l'acide opianique réagissent très facilement déjà à froid sur les amines en fournissant, par élimination d'eau, des combinaisons tantôt peu solubles tantôt très solubles dans le carbonate de soude suivant qu'elles dérivent de la formule aminophthalide ou de la formule acide imidoaldéhyde (B. 29, 174, 2030)



Chlorures d'acides aldéhydes phtaliques. — **Pentachlorure d'acide aldéhyde o-phtalique**, *pentachloro-o-xylene* $CHCl_2[2]C_6H_2CCl_2$, F. 53°; on l'obtient par action de PCl_5 à 140° sur l'o-xylène. **Chlorure d'o-cyanobenzylidène**, *nitrile [2]-dichlorométhylbenzoïque* $CHCl_2[2]C_6H_4CN$, E. 260°; il se forme par action du chlore sur l'o-cyanotoluène à l'ébullition (B. 20, 3197) et se combine à l'hydroxylamine, en fournissant l'o-cyanobenzamide par transposition de l'o-cyanobenzaldoxime intermédiairement formée (B. 40, 2709).

Acide noropianique, *acide aldéhyde 5,6-dioxyphthalique* $(HO)_2C_6H_2(CHO)COOH$, F. 171°; on l'obtient, à côté d'isovanilline (p. 356) et par élimination de CO_2 , en chauffant l'acide opianique avec l'acide iodhydrique. Le perchlorure de fer le colore en bleu vert.

Acide opianique, *acide aldéhyde 5,6-diméthoxyphthalique* $(CH_3O)_2[5,6]C_6H_2[2](CHO)CO_2H$, F. 150°; on l'obtient par oxydation de la narcotine à l'aide d'acide sulfurique étendu et de MnO_2 (1842, Wöhler et Liebig, A. 44, 126). Par évaporation avec une solution de potasse caustique, il se transforme d'une part en méconine (p. 382), d'autre part en acide hémipinique, de la même manière que la benzaldéhyde se transforme en alcool benzylique et acide benzoïque. L'acide opianique s'oxyde en acide hémipinique (p. 392). Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il donne d'abord naissance à l'**acide aldéhyde 5-méthoxy-6-oxyphtalique** ou *acide méthylnoropianique* $(CH_3O)[5](HO)[6]C_6H_2(CHO)CO_2H$, F. 154° (B. 30, 691) et se dédouble à température plus élevée en isovanilline (p. 356) et CO_2 . L'acide sulfurique concentré transforme l'acide opianique en *rufopine* (v. ce nom), dérivé de la tétraoxyanthraquinone.

L'acide opianique se comporte vis-à-vis de l'hydrazine, de la phénylhydrazine et de l'hydroxylamine, etc., de la même manière que l'acide aldéhyde phtalique (p. 384). **Diméthoxyphthalazone**, *opiazone*, F. 162°, anhydre (B. 27, 1418). **Phénylopiazone**, F. 175° (B. 19, 2518). L'**acide opianoximique**, F. 82°, se transforme par ébullition de sa solution aqueuse en **anhydride opianoximique**, F. 114°, qui se transpose, par action directe de la chaleur ou par ébullition de sa solution alcoolique, en imide hémipinique (p. 393) (B. 24, 3264).

Ethers sels. L'acide opianique fournit deux séries d'éthers correspondant aux formules acide et γ -oxylactone de l'acide opianique (v. p. 384). Les uns, éthers sels vrais, sont stables vis-à-vis de l'eau. Ils s'obtiennent par action des iodures alcooliques sur le sel d'argent, par action des alcools sur le chlorure d'opianyle ou par étherification de l'acide opianique à l'aide de diazométhane; ils donnent lieu aux réactions caractéristiques des aldéhydes (B. 29, R. 507). Les autres éthers, γ -oxylactoniques ou ψ -éthers, se forment par action des alcools à l'ébullition sur l'acide opianique. **Ether méthylique** $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CHO})\text{CO}_2\text{CH}_3$, F. 82°, E. 233°. **Ether éthylique**, F. 64°. **Ether ψ -méthylique**, F. 103°, E. 238°. **éther ψ -éthylique**, F. 92° (B. 25, R. 907; 26, R. 700).

Acide acétylopianique, F. 120° (B. 19, 2288).

Acide 3-nitro-opianique, F. 166°; sa solution aqueuse possède une constante d'affinité extrêmement faible et l'acide dissous correspond vraisemblablement, par suite, à la forme oxylactone (p. 384) (B. 36, 1541); éther méthylique, F. 78°; éther ψ -méthylique, F. 182° (C. 1904 I, 163); l'acide libre se transforme par réduction en **acide diméthoxyanthranile-carbonique**, *acide azoopianique*

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}(\text{COOH})\left\{\begin{array}{l} \text{N} \\ \text{CH} \end{array}\right\} \text{O}$ (v. anthranile, p. 333) et se condense avec l'acé-

tone en présence de soude caustique en conduisant à l'**acétonylnitroméconine**

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)\left\{\begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_2\text{COCH}_3) \\ \text{CO} \end{array}\right\} \text{O}$, F. 175° et à l'**opianindigo** (B. 36, 2208).

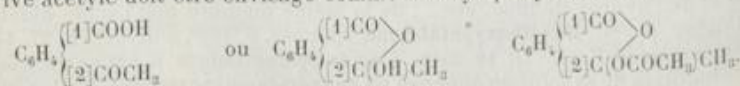
Acide pseudo-opianique $(\text{CH}_3\text{O})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_2[2](\text{CHO})\text{CO}_2\text{H}$, F. 121°; on l'obtient à côté d'anhydride aminoéthylpipéronylcarbonique, par action de l'acide sulfurique à l'ébullition sur le *berbéral*, produit d'oxydation de l'alkaloïde la *berbérine* (B. 24, R. 158). Oxime, F. 124°; elle se transpose sous l'influence de la chaleur en imide hémipianique (B. 24, 3266).

Acide m-aldéhydobenzoïque, *acide aldéhyde isophtalique* $\text{CHO}[3]\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$, F. 165°. **m-Cyanobenzaldéhyde**, F. 80°. **Chlorure de m-cyanobenzylidène**, E. 274° (B. 24, 2416).

Acide p-aldéhydobenzoïque, *acide aldéhyde téréphtalique* $\text{CHO}[4]\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$, F. 285°. **p-Cyanobenzaldéhyde**, F. 97°. **Chlorure de p-cyanobenzylidène**, E. 275° (B. 24, 2422).

Acides aldéhydes mono- et diphenols (mono- et dioxyaldéhydoacides). — On les obtient par action du chloroforme et des alcalis caustiques sur les acides mono- et diphenols (B. 12, 1334; 16, 2182); d'une manière analogue, l'acide anthranilique traité par le chloroforme et les alcalis conduit à un **aldéhydo-o-aminobenzoiïque** (C. 1900 I, 812).

7. Acides cétones, cétoacides. — Parmi les acides monobasiques aromatiques renfermant leurs groupements cétone et carboxyle dans différentes chaînes latérales, l'acide o-acétophénone-carbonique est le plus important. Ses groupements CO et CO_2H se trouvant en position γ , il peut, en effet, donner lieu à des réactions identiques à celles que fournit l'acide aldéhyde o-phthalique (p. 384). On peut également attribuer à l'acide o-acétophénone-carbonique deux formules différentes: formule acide et formule γ -oxylactone. Son dérivé acétylé doit être envisagé comme l'acétyl- γ -oxylactone:



Acide o-acétophénone-carbonique, *acide o-acétylbenzoïque*, F. 115°, isomère de l'acide benzoylacétique (p. 425) et de l'acide tolylglyoxylique (p. 426). Il pos-

sède une saveur sucrée et se forme par action de l'eau à l'ébullition sur l'acide *o*-carboxybenzoylacétique (B. 26, 705; 29, 2533). Dérivé acétylé, F. 70° (B. 44, 924). L'acide fournit avec l'hydrazine une méthylphthalazone, F. 222°, E. 247° (B. 26, 705), avec la phénylhydrazine, une méthyl-*N*-phénylphthalazone, F. 102° (B. 18, 803); son éther éthylique se combine à l'hydroxylamine en donnant naissance à un anhydride d'oxime, F. 158° (B. 46, 1995).

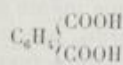
Un certain nombre d'acides *o*-acidylbenzoïques ont été obtenus en chauffant avec la potasse caustique les anhydrides correspondants: les alcoylidène-phthalides, qui prennent naissance par condensation de l'anhydride phthalique avec les acides acycliques, par élimination de H₂O et de CO₂: acide *o*-propiophénone-carbonique, acide *o*-butyrophénone-carbonique et acide *o*-isovalérone-carbonique, F. 92°, 89° et 88° (B. 29, 1437; 32, 959).

Acide *p*-acétophénone-carbonique, F. 260°; on l'obtient par oxydation de l'acide *p*-2-oxyisopropylbenzoïque (A. 219, 260). *p*-Cyanacétophénone, F. 60°, à partir de la *p*-aminoacétophénone (B. 20, 2995).

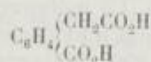
Acide méthylbenzylcétone-*o*-carbonique COOH[2]C₆H₄CH₂COCH₃, F. 119°, action des alcalis à l'ébullition sur la méthylisocoumarine (v. ce nom) (B. 32, 965).

Acide benzylcétone-*o*-carbonique COOH[2]C₆H₄[1]CH₂CH₂COCH₃, F. 114°, v. B. 40, 189.

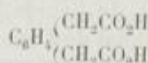
Acides polybasiques, polyacides. — Dans chaque classe de ces acides, il faut distinguer trois groupes différents: acides dans lesquels tous les carboxyles sont fixés directement sur le noyau benzénique, acides dans lesquels une partie des carboxyles se trouvent fixés sur le noyau, les autres se trouvant contenus dans les chaînes latérales, enfin, acides dans lesquels tous les carboxyles sont soudés aux chaînes latérales, par exemple:



Acides phthaliques.



Acides homophthaliques.



Acides phénylènediacétiques.

8. Acides bibasiques, diacides. — *a*) **Acides phthaliques.** Ces acides constituent les produits d'oxydation ultimes de tous les dérivés benzéniques dans lesquels deux atomes d'hydrogène du noyau sont substitués par des chaînes latérales. Ils jouissent, par cela même, d'une importance considérable, par suite de leur emploi à la détermination de la position relative des deux chaînes latérales du noyau benzénique (p. 39). Pour la même raison, leurs produits d'addition hydrogénés, les *acides hydrophthaliques* (v. ce nom) jouissent d'un grand intérêt théorique. L'acide *o*-phthalique se différencie des acides *m*- et *p*- par la facilité avec laquelle il donne naissance à un anhydride et en général à des dérivés cycliques. En dehors de la formule dicarboxylée, on peut également lui attribuer la formule γ -dioxylactonique (comp. t. I, acides oléfinedicarboniques). L'acide *o*-phthalique est utilisé à la fabrication des matières colorantes du groupe des phthaléines et est employé également comme matière première à la fabrication de l'acide anthranilique. Les acides phthaliques possèdent, avec les alcools phthaliques, les aldéhydes phthaliques, les acides oxyméthylbenzoïques et les acides aldéhydes phthaliques, les mêmes relations que l'acide oxalique avec le glycol, le glyoxal, l'acide glycolique

et l'acide glyoxalique :

| | | | | |
|---|---|--|--|---|
| CH_2OH | CHO | COOH | COOH | COOH |
| CH_2OH | CHO | CH_2OH | CHO | COOH |
| Glycol. | Glyoxal. | Acide glycolique. | Acide glyoxalique. | Acide oxalique. |
| $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$ | $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{CHO} \end{cases}$ | $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$ | $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{CHO} \end{cases}$ | $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ |
| Alcools phtaliques. | Aldéhydes phtaliques. | Acides oxy-méthylbenzoïques. | Acides aldéhyde phtaliques. | Acides phtaliques. |

Acide o-phtalique, *acide benzène-o-dicarbonique* $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{[1] COOH} \\ \text{[2] COOH} \end{matrix}$

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{C(OH)}_2 \\ \text{CO} \end{matrix} \text{O}$ (A. 269, 155); il fond, lorsqu'on le chauffe rapidement, à 213° en se décomposant en anhydride et eau. On l'obtient aussi par oxydation nitrique ou permanganique (B. 36, 1805), ou à l'aide de sulfate de mercure et d'acide sulfurique concentré, du naphthalène (Brev. all. 91202). On le prépare industriellement en quantités considérables. L'acide phtalique prend également naissance, à côté d'acide benzoïque, lorsqu'on chauffe les naphthols avec une solution de soude caustique et de l'oxyde de cuivre à 240-260° (C. 1903 I, 857). On l'obtient encore par oxydation permanganique ou à l'aide d'acide nitrique étendu de l'orthoxylène et de l'acide orthotoluïque ainsi que de l'acide diphténique, par oxydation de l'alizarine et de la purpurine à l'aide d'acide nitrique ou de MnO_2 et SO_3H_2 ; enfin, il se forme en petites quantités par oxydation du benzène (p. 49) et de l'acide benzoïque. Le mélange chromique même étendu le brûle à l'état de CO_2 , et cet agent d'oxydation ne saurait, par suite, être utilisé pour sa préparation (p. 299). On prépare synthétiquement l'acide o-phtalique par transformation de l'acide o-nitrobenzoïque en acide o-cyanobenzoïque (p. 391) et saponification par les alcalis à l'ébullition.

Historique. L'acide phtalique a été obtenu pour la première fois en 1836 par oxydation du tétrachlorure de naphthalène par Laurent, qui, le prenant pour un dérivé de la naphthaline, lui donna le nom d'acide naphthalique (A. 49, 38). Marignac lui assigna sa formule réelle $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ (A. 38, 13) et il en déduisit qu'il ne pouvait s'agir d'un dérivé naphthalénique; Laurent lui donna ultérieurement le nom d'acide phtalique (A. 41, 107).

L'acide phtalique, chauffé avec une grande quantité de potasse caustique, se décompose en benzène et 2CO_2 . Son sel de calcium, chauffé avec de la chaux hydratée à 300-350°, perd une seule molécule de CO_2 en donnant naissance au benzoate de calcium. L'amalgame de sodium hydrogène l'acide phtalique en acides di-, tétra- et hexahydrophtaliques.

Ethers sels. L'étude du chlorure de phtalyle ayant montré que ce composé répondait à une formule disymétrique, les deux atomes de chlore étant fixés sur le même atome de carbone, il était indiqué de rechercher si l'acide phtalique n'était pas susceptible de donner naissance à deux séries d'éthers. Cependant, que ce soit par action des iodures alcooliques sur le sel d'argent ou des alcools sur le chlorure d'acide, on n'est parvenu à préparer qu'une seule classe d'éthers sels (A. 238, 318). Ether méthylique, E. 280°; éther éthy-

lique. E. 288° (B. 16, 860). Ces éthers se condensent avec l'éther acétique, l'acétone et autres combinaisons analogues, en présence d'éthylate de sodium en fournissant des dérivés du *dicétohydrindène* (v. ce nom); **éther phénylique**, F. 70° (B. 7, 705; 28, 108). **Ether monoéthylrique**, huile lourde.

Chlorures. Chlorure d'éther monoéthylrique, huile instable, action de PCl_5 sur l'éther éthylique acide (B. 20, 1011).

Chlorure de phtalyle $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COCl} \\ \text{COCl} \end{matrix}$ ou $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{O}$, F. 0°, E. 275°;

on l'obtient par action, prolongée pendant plusieurs heures, de la quantité équimoléculaire de PCl_5 sur l'anhydride à 200° (A. 238, 329; C. 1907 II, 393). A l'appui de la formule symétrique, vient la transformation du chlorure de phtalyle, sous l'influence de l'acide acétique et de l'amalgame de sodium, en alcool o-phtalique (p. 377). En faveur de la formule asymétrique on peut citer au contraire la transformation, sous l'influence du zinc et de l'acide acétique,

en phtalide (p. 380), diphtalyle $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{C} \end{matrix} \text{O} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{C} \end{matrix}$ et hydrodi-

phtalyle et la condensation avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium qui donne naissance à la phtalophénone ou à la diphenylphtalide (v. dichlorure d'acide o-sulfobenzéique, p. 344). Le chlorure de phtalyle se combine au thiophénate de plomb en conduisant à la dithiophénylphtalide

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{CO} \end{matrix} \text{O}$, F. 85°; ce composé s'oxyde sous l'influence du permanganate en **diphénylsulfone-phtalide**, F. 194°, qui se forme également par action du chlorure de phtalyle sur le benzènesulfinate de soude (J. pr. Ch. [2], 66, 345).

Tétrachlorures de phtalylène. Par action de PCl_5 sur le chlorure de phtalyle, on obtient deux **tétrachlorures de phtalylène**, F. 88° et 47°, qui ne se laissent pas transformer l'un dans l'autre; leurs cristaux sont très nets; ils fournissent tous deux de l'acide phtalique et répondent vraisemblablement aux

deux formules $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CCl}_3 \\ \text{COCl} \end{matrix}$ et $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CCl}_2 \\ \text{CCl}_2 \end{matrix} \text{O}$. On ne peut s'expliquer la formation des deux chlorures si l'on n'admet pas la formule dissymétrique pour le chlorure de phtalyle (B. 19, 1188). Le chlorure fondant à 88° s'obtient par action de PCl_5 sur le chlorure de phtalide (p. 381), réaction qui vient à l'appui de la formule dissymétrique aussi bien d'ailleurs que la transformation en diphenylantrone (v. ce nom) par condensation avec le benzène en présence de Al_2Cl_6 ou de SO_3H_2 concentré (B. 28, R. 772).

Anhydride phtalique $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{O}$, F. 128°, E. 284°, se sublime facilement en longues aiguilles. On l'obtient à partir de l'acide phtalique par fusion ou action du chlorure d'acétyle à chaud (B. 10, 326). L'anhydride phtalique fournit aussi facilement que la benzaldéhyde (p. 283) des produits de condensation: il se condense avec l'acide acétique en donnant naissance à l'acide phtalylacétique; de la même manière, on obtient à partir des éthers malonique et acétylacétique ou à partir des acides monobasiques homologues, à haute température et par élimination de CO_2 , des alcoylidène-phtalides; l'anhydride phtalique se condense avec la phtalide en donnant naissance au diphtalyle, avec les phénols en conduisant aux phtaléines, matières colorantes appartenant au groupe du triphénylméthane et au nombre desquels

on compte des combinaisons douées d'une fluorescence remarquable. **Anhydride thiophthalique** $C_6H_4(CO)_2S$, F. 144°, E. 284° (B. 17, 1176).

Acide monoperoxyphthalique $C_6H_4(COOH)COOOH$, F. 110° (transformation en acide phthalique) et **acide peroxyde-phthalique** $(COOH.C_6H_4.CO)_2O_2$, F. 156° (décomp.); ils prennent naissance par agitation de l'anhydride phthalique avec une solution alcaline d'eau oxygénée; le premier de ces acides est très soluble dans l'eau, le dernier, au contraire, très peu soluble. **Ether peroxyde phthalique** $O_2.CO.C_6H_4.COOC_2H_5$, F. 59°; action d' H_2O_2 alcaline sur le chlorure d'éther acide phthalique. **Peroxyde de phtalyle** $C_6H_4(CO)_2$, F. 133° (décomp.); il détone sous l'influence de la chaleur et se forme par action d'hydrate de peroxyde de sodium sur le chlorure de phtalyle; il est insoluble dans tous les dissolvants et se transforme par action d'une molécule de soude caustique à froid en acide O-oxyphthalique (B. 34, 762).

Acide phthalamique $C_6H_4 \begin{matrix} (1)COOH \\ (2)CONH_2 \end{matrix}$ ou $C_6H_4 \begin{matrix} (1)C(NH_2)(OH) \\ (2)CO \end{matrix} O$, F. 148°, action de l'ammoniaque sur l'anhydride correspondant, ou de l'eau de baryte sur la phthalimide (B. 19, 1402). **Acide anile**, F. 192°. **Diamide** $C_6H_4 \begin{matrix} (1)CONH_2 \\ (2)CONH_2 \end{matrix}$ ou $C_6H_4 \begin{matrix} (1)C(NH_2)_2 \\ (2)CO \end{matrix} O$; elle fond à 140-160° en se transformant en phthalimide. On l'obtient par action de l'ammoniaque sur l'éther ou sur le chlorure (B. 19, 1399; 21, R. 612; 24, R. 320; 25, R. 911; C. 1903 II, 432).

Phthalimide $C_6H_4 \begin{matrix} (1)CO \\ (2)CO \end{matrix} NH$ ou $C_6H_4 \begin{matrix} (1)C(=NH) \\ (2)CO \end{matrix} O$, F. 238°. On l'obtient en dirigeant un courant d'ammoniac gazeux sur le chlorure de phtalyle ou sur l'anhydride phthalique, en chauffant l'acide phthalique avec le sulfocyanate d'ammonium (B. 19, 2283), à partir de la phthalimide ou, par migration atomique intramoléculaire, à partir de l'acide o-cyanobenzoïque (p. 391). La potasse alcoolique la transforme en **phthalimide potassée** $C_6H_4(CO)_2NK$, à partir de laquelle on peut obtenir, par double décomposition, les sels correspondants des métaux lourds. La phthalimide potassée se combine facilement aux dérivés halogénés organiques et peut être utilisée à la préparation d'un grand nombre d'amines. Les alcoylhalogènes fournissent dans ces conditions des alcoylimides symétriques $C_6H_4(CO)_2NR$, par exemple les s-méthyl- et benzylphthalimides, F. 132° et 115°; le chlorure d'acétyle réagit, au contraire, sur les acides N-alcoyl-phthalamiques en donnant naissance à des alcoylimides dissymétriques répondant à la formule $C_6H_4 \begin{matrix} C:(NR) \\ CO \end{matrix} O$: as-méthyl- et benzylphthalimide, F. 78° et 81° (B. 27, R. 737).

La bromuration de la s-méthylphthalimide conduit à la **bromométhylphthalimide** $C_6H_4(CO)_2NCH_2Br$, F. 150°, qui, par action de l'eau, se transforme en **oxyméthylphthalimide** $C_6H_4(CO)_2N.CH_2OH$, F. 142°; ce dernier composé s'obtient aussi par condensation de la phthalimide avec la formaldéhyde à 100° et se dédouble très facilement en ses composants; par condensation avec les carbures benzéniques en présence d'acide sulfurique concentré, l'oxyméthylphthalimide fournit des benzylphthalimides (C. 1902 II, 1164). Les dérivés organomagnésiens mixtes réagissent sur l'éthylphthalimide en conduisant à des produits répondant à la formule $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ C(OH)R \end{matrix} NC_2H_5$ (B. 37, 385).

Par réduction, la phthalimide conduit à la phthalimidine (p. 381), le brome et les alcalis caustiques la transforment en **acide anthranilique** (p. 382). La

bromylphtalimide $C_6H_4(CO)_2NBR$, F. 206°-207°, dont on peut admettre la formation comme produit intermédiaire dans cette dernière réaction, s'obtient également par action d'une molécule de brome en solution aqueuse à 0° sur la phtalimide sodée; la **chlorylphtalimide** $C_6H_4(CO)_2NCl$, F. 183-185°, se forme par action du chloré sur une bouillie aqueuse de phtalimide (C. 1903 I, 744). Ces combinaisons donnent naissance, par action des alcoolates de sodium, à des *éthers carboxalcoylanthraniliques* (p. 336; B. 33, 21).

s-Phtalanile $C_6H_4(CO)_2NC_6H_5$, F. 208°, action de l'aniline sur l'acide phtalique;

as-phtalanile $C_6H_4 \begin{matrix} C(NC_6H_5) \\ \diagup \\ CO \end{matrix} O$, F. 116°, action du chlorure d'acétyle sur

l'acide phtalanilique (B. 32, 1991; 36, 996; C. 1903 II, 432). **Phtalylphénylhydrazide** $C_6H_4(CONHNHC_6H_5)_2$, F. 161°. **Phtalylhydrazine** $C_6H_4(CONH)_2$, action de l'hydrate d'hydrazine sur l'anhydride phtalique, se sublime à 200°; l'hydrazine réagit sur la phtalimide en conduisant à une phtalhydrazine isomère (B. 28, R. 429; 29, R. 987). **α-Phtalylphénylhydrazine** $C_6H_4(CO)_2NNHC_6H_5$, F. 178°.

β-Phtalylphénylhydrazine $C_6H_4 \begin{matrix} CONH \\ \diagup \\ CONC_6H_5 \end{matrix}$, F. 210° (B. 49, R. 303; 20, R. 235).

Acide phtalylhydroxylamique $C_6H_4(COOH)C(OH)NOH$, F. 220° (décomp.), action de l'hydroxylamine à froid sur l'anhydride phtalique; il se transforme par action de la chaleur sur sa solution en **phtalylhydroxylamine** $C_6H_4(CO)_2NOH$, F. 230°; ces deux composés se transposent tous deux en acide anthranilique sous l'influence des alcalis (C. 1902 I, 1083; II, 1286, 1439).

Phtalyglycocolle $C_6H_4(CO)_2NCH_2CO_2H$, F. 192°; on l'obtient en faisant agir le glycocolle sur l'anhydride phtalique fondu; l'éther se transpose sous l'influence de l'éthylate de sodium en *éther oxyisocarbostyricarbonique* (v. ce nom) (B. 33, 981; 40, 4409); le chlorure, F. 85°, se décompose par distillation sous pression ordinaire en CO et chlorométhylphtalimide $C_6H_4(CO)_2N.CH_2Cl$. **Phtalylalanine** $C_6H_4(CO)_2N.CH(CH_3)CO_2H$, F. 162°; chlorure, F. 73°. **Acide β-phtalimidopropionique** $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.CH_2.CO_2H$, F. 151°; chlorure, F. 108° (B. 38, 633; 41, 242).

Nitriles phtaliques. — **Mononitrile phtalique, acide o-cyanobenzoïque**; on l'obtient par action d'acide nitreux et de cyanure de cuivre sur l'acide anthranilique. Il se transpose sous l'action de la chaleur en phtalimide isomère (B. 18, 1496; 19, 2283; 25, R. 910). **Ether éthylique**, F. 70° (B. 19, 1491). **Trichlorure** $CN[2]C_6H_4CCl_3$, F. 94°, E. 280°, à partir du nitrile o-toluïque (B. 20, 3199). **o-Cyanobenzamide, nitrile phtalique**; on l'obtient, à côté de divers autres produits, en chauffant quelques instants la phtalamide avec l'anhydride acétique ou par action de l'hydroxylamine sur le chlorure d'o-cyanobenzylidène (p. 385). Chauffée au-dessus de son point de fusion (173°), elle se transforme en imidophtalimide isomère et, par ébullition avec un excès d'anhydride acétique, elle conduit à l'o-phtalonitrile (B. 40, 2709). **Dinitrile phtalique, o-phtalonitrile** $C_6H_4[1,2](CN)_2$, F. 141°; on l'obtient en outre à partir de l'o-aminobenzonitrile par l'intermédiaire de son dérivé diazoïque (B. 29, 630).

Les acides o-phtaliques substitués prennent naissance soit par substitution directe de l'acide phtalique soit par oxydation des naphthalènes et des acides toluïques substitués.

Un grand nombre d'acides mono- et dichlorophtaliques sont connus :

Anhydride [4]-chlorophtalique F. 98° E. 297°
Anhydride [3]-chlorophtalique — 122° — 313°

| | | |
|--|------------------|-------------------|
| Anhydride [4,5]-dichlorophtalique | F. 186° E. 313° | } (B. 42, 3532). |
| Anhydride [3,4]-dichlorophtalique | — 121° — 329° | |
| Anhydride [3,6]-dichlorophtalique | — 191° — 339° | |
| Anhydride [3,5]-dichlorophtalique | — 89° | (C. 1903 I, 140). |
| Anhydride [3,4,6]-trichlorophtalique | — 148° | (B. 34, 2107). |
| Anhydride tétrachlorophtalique | — 250° | (A. 149, 18). |

Les acides mono-, tri- et tétrachlorophtaliques s'obtiennent par oxydation des acides o-chlorotoluiques ou des chloronaphtalènes correspondants. Les acides [4,5]-, [3,4]-, [3,6]-dichlorophtaliques se forment simultanément lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une solution d'anhydride phtalique dans l'acide sulfurique concentré, l'acide [3,5] s'obtient en petites quantités par action de PCl_5 sur la diméthylidihydrorésorcine (v. ce nom).

Acide [4,5]-dibromophtalique, F. 135°; anhydride, F. 214°, action du brome en solution dans l'acide sulfurique concentré sur l'anhydride phtalique ou oxydation nitrique du dibromonaphtalène; il se transforme sous l'influence de la potasse caustique à l'ébullition en acide [4,5]-dioxyphthalique (B. 34, 2741; C. 1907 I, 1119).

Acides 3- et 4-iodo-o-phtaliques, F. 206° et 182° (B. 29, 1575, R. 972). **Acide tétraiodo-o-phtalique**, F. 324-327° (B. 29, 1634).

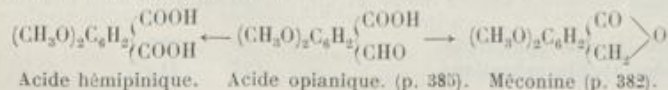
Acides 3- et 4-nitro-o-phtaliques, F. 219° et 161°; on les obtient simultanément par nitration de l'acide phtalique; anhydrides, F. 164° et 114°; imides, F. 216° et 202°. **Chlorure de 3-nitrophtalyle**, F. 77° (B. 34, 3735, 4351; C. 1902 II, 359; 1903 II, 430). Formation des éthers acides 3-nitrophtaliques: α -F. 144°, β -F. 157° et application à ces éthers de la règle d'éthérisation de V. Meyer (p. 307), v. B. 35, 3857. La réduction des acides nitrophtaliques précédents conduit aux acides 3- et 4-aminophtaliques (B. 36, 2494).

Acide sulfo-o-phtalique; on l'obtient en chauffant les naphols, les naphtylaminés et les acides naphtalène-sulfoniques avec du mercure et de l'acide sulfurique à 220-300° (B. 29, 2806).

Acides oxy-o-phtaliques. Les acides oxy-o-phtaliques peuvent être caractérisés par les points de fusion de leurs anhydrides auxquels ils donnent facilement naissance.

Anhydride 3-oxy-o-phtalique, F. 147° (B. 16, 1965). **Acide dinitro-3-oxy-o-phtalique**, *acide jugtonique*; il se forme par action de l'acide nitrique sur la *juglone*, dérivé du naphtalène (B. 19, 168; C. 1907 I, 1120). **Anhydride 4-oxy-o-phtalique**, F. 165° (A. 233, 232). **p-Dioxy-o-phtalonitrile**, *o-dicyanohydroquinone* $(\text{HO})_2[3,6]\text{C}_6\text{H}_2[1,2](\text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; on l'obtient par action de l'acide cyanhydrique naissant sur la quinone (p. 253); chauffé avec l'acide sulfurique concentré, il se transforme en dioxyphtalimide $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{CO})_2\text{NH}$ qui, par action de l'acide chlorhydrique à l'ébullition, perd CO_2 en donnant naissance à l'acide p-dioxybenzoïque (B. 33, 675; A. 349, 45).

Anhydride norhémipinique, anhydride [3,4]-dioxyphthalique, F. 238°; il se forme par action de l'eau à chaud sur l'anhydride [3,4]-dichlorométhoxyphthalique, $(\text{ClCH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO})_2\text{O}$, F. 155°, produit d'action de PCl_5 à 180° sur l'acide hémipinique. **Anhydride hémipinique**, anhydride [3,4]-diméthoxyphthalique, F. 167°; l'acide s'obtient, à côté d'acide opianique et de méconine, par oxydation de la *narcotine* et, d'autre part, à côté de méconine, par fusion de l'acide opianique avec la potasse caustique:



Ethers acides hémipiniques, monoamides et imides hémipiniques, etc., v. B. 29. R. 96; M. 18, 589; C. 1903 II, 492.

Acide 6-aminohémipinique; on l'obtient par action de l'eau de baryte à l'ébullition sur l'acide azo-opianique ou **acide [2,3]-diméthoxy-[5,6]anthranile-carbonique** (p. 386).

Anhydride normétahémipinique, *anhydride [4,5]-diorxyptalique*, F. 247°. **Anhydride métahémipinique**, F. 175°. L'acide **métahémipinique** ou **acide [4,5]-diméthoxy-o-phtalique** se forme dans le dédoublement de la *papavérine* (v. ce nom) (B. 24, R. 902). L'**acide hydrastique**, éther oxyde méthylénique de l'acide [4,5]-dioxy-o-phtalique $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_2$ s'obtient par oxydation de l'*hydrastinine*. La *cotarnine* donne, par oxydation, naissance à l'**acide cotarnique** ou éther méthylénique de l'acide [3]-méthoxy-[4,5]-dioxy-o-phtalique $(\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}(\text{COOH})_2$.

Acide isophtalique, **acide benzène-m-dicarbonique** $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \{1\} \text{CO}_2\text{H} \\ \{3\} \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, fond au-dessus de 300°, sublimable; il se forme par oxydation chromique ou permanganique du m-xylène (p. 64) et de l'acide m-toluique (B. 36, 1798); par oxydation de l'éther oxyde de l'alcool m-phtalique, produit d'action de la potasse alcoolique sur le bromure de m-xylylène (p. 377) (B. 21, 47); à partir du m-dicyanobenzène et de l'acide m-cyanobenzoïque (v. plus loin). Ces deux derniers modes de formation constituent de véritables synthèses à partir des dérivés aminés correspondants, la m-phénylène-diamine et l'acide m-aminobenzoïque. L'acide isophtalique s'obtient par fusion avec le formiate de soude des m-sulfo- et m-bromobenzoates et du benzoate de potassium; dans les deux derniers cas, il se forme simultanément de l'acide téréphtalique. Il prend enfin naissance par condensation de l'éther chlorocarbonique avec le m-dibromobenzène en présence d'amalgame de sodium et par action de la chaleur sur les acides hydro-pyromellique et hydroprehnitique (p. 399).

L'acide isophtalique est soluble dans 460 parties d'eau à l'ébullition et 7.800 parties d'eau froide. Il ne fournit pas d'anhydride et se transforme par réduction en acide tétrahydro-isophtalique. Son sel de baryum $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\text{Ba} + 6\text{H}_2\text{O}$ (A. 260, 30) est très soluble dans l'eau (différence entre les acides phtalique et téréphtalique). Ether diméthylé, F. 64°. Dichlorure, F. 44°. E. 276°; la dihydrazide, F. 220°, fournit, par action de l'acide nitreux, l'isophtalazide $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CON}_2)_2$, F. 56°, qui se transforme, par ébullition avec l'alcool, en m-phénylène-uréthane $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (B. 29, R. 987).

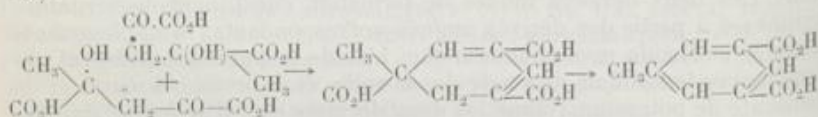
Acide m-cyanobenzoïque, F. 217° (B. 20, 524). **m-Dicyanobenzène**, F. 158° (B. 17, 1430).

Acides isophtaliques substitués. — Les acides 5-chloro-, 5-iodo-, 5-amino-isophtaliques se préparent à partir de l'acide 5-nitro-isophtalique. Par nitration et sulfonation de l'acide isophtalique, on obtient les acides 5-nitro- et 5-sulfo-isophtaliques (v. acide benzoïque, p. 329, 344). Les acides 4-bromo-, 4-iodo-, 4-amino- et 4-sulfo-isophtaliques s'obtiennent par oxydation des acides toluïques correspondants (B. 14, 2278; 24, 3778; 25, 2795; 28, 84). **Acide 2-nitro-** et **acide 2-amino-isophtalique**, à partir du 2-nitro-m-xylène (B. 39, 73). **Acide 4-chlorisophtalique**, F. 294°, **acide 4-acétamino-isophtalique**, F. 289° et **acide [4,6]-diamino-isophtalique**; ces acides s'obtiennent par oxydation permanganique des chloro-, acétamido- et diacétamido-m-xylène (B. 36, 1799, 1803;

C. 1909 II, 1234). **Acides tétrachloro-, tétrabromo-, tétraïodo-isophtaliques**, F. 184°, 290°, 310° (B. 29, 1632). **Acide tétramino-isophtalique** $C_6(NH_2)_4(COOH)_2$; on l'obtient à partir de l'acide isopurpurique que l'on doit vraisemblablement envisager comme le dinitrile d'un acide dinitrohydroxylamino-oxyisophtalique (comp. p. 221).

Acides isophtaliques homologues. — Parmi les quatre acides méthylisophtaliques que la théorie permet de prévoir, l'acide uvitique mérite une mention spéciale.

Acide uvitique, acide mésidinique, acide 5-méthylisophtalique $CH_3[C_6H_3(1,3)(CO_2H)_2]$, F. 287°; il se forme par oxydation du mésitylène à l'aide d'acide nitrique étendu (p. 64). On l'obtient synthétiquement à partir de l'acide pyruvique (d'où son nom) (p. 48). Il se forme tout d'abord dans cette réaction, par action de l'eau de baryte à l'ébullition ou mieux encore de soude caustique, un produit résultant de la condensation aldolique de deux molécules d'acide pyruvique, l'acide parapyruvique; ce dernier acide fournit, par élimination d'acide oxalique et d'eau entre deux molécules, l'acide méthyldihydrotrimésique qui, par ébullition prolongée avec l'eau de baryte ou, de préférence, quand on le verse dans l'acide sulfurique concentré à chaud, perd une molécule de CO_2 et 2 atomes d'H en se transformant en acide uvitique (Wolff, A. 305, 125):



Lorsqu'on part d'un mélange d'acide pyruvique et d'aldéhydes propylique ou isobutylique, on obtient les **acides 5-éthyl- et 5-isopropylisophtaliques** (Döbner, B. 23, 377; 24, 1746). Le mélange chromique oxyde ces acides en acide trimésique (p. 398). L'acide uvitique distillé sur de la chaux se décompose d'abord en acide m-toluïque, puis en toluène.

Acide xyloidinique, acide 4-méthylisophtalique $CH_3[C_6H_3(1,3)(CO_2H)_2]$, F. 282°; on l'obtient par oxydation du pseudocumène (p. 65), des acides p-xylique et isoxylique à l'aide d'acide nitrique étendu (p. 304). $KMnO_4$ l'oxyde en acide trimellique (p. 398). **Acide 2-méthylisophtalique**, F. 235°, réduction à l'aide de H et du phosphore de l'acide [2,6]-dicarboxyphénylgyoxylique (B. 29, R. 283).

Acides oxyisophtaliques. — Ces acides s'obtiennent à partir des acides oxybenzoïques et des acides aldéhydes oxybenzoïques par les mêmes méthodes qui conduisent des phénols et des aldéhydes-phénols à ces derniers acides; les amino- et sulfo-acides sont utilisés également comme matières premières (B. 16, 1966; 25, R. 9).

Acides 2-oxy-, 4-oxy-, 5-oxyisophtaliques, F. 243°, 305°, 288°. Le 4-oxy-isophtalate d'éthyle, F. 37°, s'obtient en petite quantité par une condensation caractéristique, lorsqu'on fait réagir l'éthylate de sodium exempt d'alcool sur l'éther glutaconique (B. 37, 2117).

Acide [5,2]-nitrooxyisophtalique, F. 214°, action de l'aldéhyde nitromalonique sur l'acide acétonedicarbonique (comp. p. 47) (C. 1900 II, 561).

Acide dioxyisophtalique, acide résodicarbonique, F. 305°, v. B. 32, 2796.

Acides oxyuvitiques. L'acide 4-oxyuvitique $(CH_3[5](HO)[4]C_6H_2[1,3](CO_2H)_2)$

mérite une mention spéciale; on l'obtient par action du chloroforme, du chloral ou de l'éther trichloracétique sur l'éther acétylacétique sodé (p. 48); il se forme, comme produit intermédiaire dans cette réaction, de l'éther méthénylbisacétylacétique (v. t. I) (A. 297, 11).

Acide téréphtalique. *acide benzène-p-dicarbonique* $C_6H_4[1,4](CO_2H)_2$, se sublime sans fondre. On l'obtient à partir des dérivés para-substitués du benzène de la même manière que l'acide isophtalique à partir des dérivés méta-substitués: p-xylène, acide p-toluique, acide p-cyanobenzoïque, p-dicyanobenzène, p-dibromobenzène, etc. Il se forme en petite quantité par action de Mg et de CO_2 sur le p-dibromobenzène (B. 38, 3796). On le prépare par oxydation chromique de l'essence de camomille, mélange de cymène (p. 66) et de cuminol (p. 284) ou à partir de la p-toluidine (B. 22, 2178).

L'acide téréphtalique est presque insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se transforme par réduction en acides di-, tétra- et hexahydrotéréphtaliques. Il ne fournit pas d'anhydride.

Sel de baryum $C_6H_4O_3Ba + 4H_2O$, très peu soluble. Ether méthylique, F. 440°. Chlorure, F. 78°, E. 259°. Monoamide, F. 214°. Dihydrasid, F. au-dessus de 300°.

Diazide $C_6H_4[1,4](CON_3)_2$, F. 110° (B. 29, R. 987).

Acide diperoxytéréphtalique $C_6H_4[1,4](COOOH)_2$, aiguilles explosives peu solubles; cet acide se forme par action d'eau oxygénée alcaline sur le chlorure de téréphtalyle; CO_2 le précipite de ses solutions alcalines, sous forme de sel monosodique; éther éthylique $C_6H_4(CO_2OC_2H_5)_2$, F. 37°, action du diéthyl peroxyde de baryum $Ba(OOC_2H_5)_2$ sur le chlorure de téréphtalyle (B. 34, 766).

Acide p-cyanobenzoïque $CN[4]C_6H_4CO_2H$, F. 214°, à partir de l'acide p-aminobenzoïque ou oxydation du nitrile p-toluique à l'aide de persulfate de potassium. **p-Dicyanobenzène** $C_6H_4[1,4](CN)_2$, F. 215°.

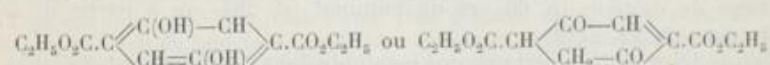
Acide mononitrotéréphtalique, F. 259° et **acide sulfotéréphtalique**; on les obtient par nitration et sulfonation respectives de l'acide téréphtalique.

Acides [2,3]-, [2,6]- et [2,5]-dinitrotéréphtaliques, également connus (B. 28, 81). **Acide [2,5]-diaminotéréphtalique** $(NH_2)_2[2,5]C_6H_4[1,4](CO_2H)_2$, infusible; son éther diéthylique s'obtient par oxydation de l'éther diiminosuccinylsuccinique à l'aide de brome. L'acide libre, aussi bien que l'acide anthranilique dont il renferme deux fois les groupements caractéristiques (p. 332), peut être utilisé à la préparation d'un grand nombre de produits de condensations ortho (C. 1907 II, 542). **Acides tétrachloro-, tétrabromo-, tétraiodotéréphtaliques**, v. B. 29, 1625, 2833.

Acides alcoyltéréphtaliques. — L'oxydation du pseudocumène et du durol conduit aux acides 4-méthyltéréphtalique, *acide α -xylidinique*, F. 282° et [2,5]-diméthyltéréphtalique, *acide β -cumidinique* (B. 19, 2510).

Acides oxytéréphtaliques. — L'acide nitrotéréphtalique conduit à l'acide oxytéréphtalique qui se sublime sans fondre. Des trois acides dioxytéréphtaliques que la théorie permet de prévoir, l'acide [2,3]-dioxytéréphtalique jouit d'un intérêt spécial par suite de ses relations avec l'éther succinylsuccinique d'où on peut l'obtenir, sous forme d'éther diéthylique, par élimination de 2 atomes d'hydrogène à l'aide de brome ou de pentachlorure de phosphore (B. 22, 2107). Ce même éther se forme également par action de l'éthylate de sodium sur l'éther dibromacétylacétique (A. 219, 78).

Acide [2,5]-dioxytéréphtalique $(HO)_2C_6H_2(CO_2H)_2 + 2H_2O$, cristallise dans l'alcool en feuillets jaunes, le perchlorure de fer le colore en bleu foncé. Soumis à une distillation rapide, il se dédouble en $2CO_2$ et hydroquinone (p. 2437). **L'éther diéthylique**, F. 133°, cristallise sous deux formes différentes : à température ordinaire en *prismes jaune vert* ou *tables*, à plus haute température en *feuillets incolores* qu'il fournit également par sublimation. Il se comporte dans la plupart de ses réactions comme un dérivé hydroxylé : il ne se combine ni à l'hydroxylamine ni à la phénylhydrazine et donne naissance, par action du sodium et des iodures alcooliques, à des diéthers-oxydes. D'autre part, il ne réagit pas avec l'isocyanate de phényle (p. 120) (B. 23, 259) et montre quelque analogie avec l'éther succinylsuccinique ; on peut donc l'envisager comme un dérivé soit quinonique soit dicétonique :



L'éther dioxytéréphtalique réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique à l'ébullition en milieu alcoolique régénère inversement l'éther succinylsuccinique (B. 19, 432 ; 22, 2169). Il se combine au chlorhydrate d'hydroxylamine en fournissant un acide dihydroxamique ; il se forme simultanément dans cette réaction de l'**acide tétrahydrodioxytéréphtalique** (B. 22, 1280).

Les deux modifications de l'éther dioxytéréphtalique et des combinaisons analogues correspondent, d'après Hantzsch, à deux états desmotropiques : la modification colorée à la formule quinonique, la modification incolore à la formule hydroxylée (B. 22, 1294). La couleur ne constitue pas cependant un critérium certain pour la différenciation de la forme cétonique de la forme hydroxylée et, d'autre part, les réactions chimiques ne fournissent aucune preuve à l'appui de l'hypothèse des formes desmotropiques (Nef, B. 23, R. 585 ; Goldschmidt, B. 23, 260).

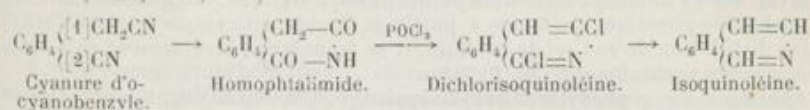
Acide succinylsuccinique. Cet acide, dont l'éther se forme par élimination d'hydrogène dans la molécule de l'éther [2,5]-dioxytéréphtalique, a été étudié en même temps que les combinaisons hydroaromatiques.

Acides trioxydicarboniques. — L'éther phloroglucinedicarbonique dont nous avons mentionné la formation par condensation de 3 molécules de malonate d'éthyle sodé au chapitre des cyclisations benzéniques (p. 50) a été étudié comme dérivé du tricéto-cyclohexane (cyclohexanetrione) en même temps que les combinaisons hydroaromatiques. L'**acide gallocarbonique**, *acide trioxy-o-phthalique* $(HO)_3[3,4,5]C_6H(CO_2H)_3$, F. 270° (décomp.), s'obtient, à côté d'acide pyrogallolcarbonique, en chauffant le pyrogallol avec du carbonate d'ammonium à 130° (B. 13, 1876).

b) **Diacides (acides bibasiques) aromatiques** renfermant 1 CO_2H dans le noyau et 1 CO_2H dans la chaîne latérale. — Les trois acides α -homophthaliques ou acides carboxyphénylacétiques sont connus. L'acide ortho donne facilement naissance à des dérivés hétérocycliques.

Acide o-carboxyphénylacétique, *acide o- α -homophthalique* $CO_2H[2]C_6H_4CH_2CO_2H$, il fond en perdant de l'eau à 175°. On l'obtient en fondant la gomme gutte avec la potasse caustique (B. 19, 1654), par oxydation permanganique de l'indène v. ce nom) (B. 32, 29) ainsi que par réduction de l'acide phthalonique à l'aide l'acide iodhydrique (B. 31, 375) et par saponification de ses nitriles. L'anhydride, F. 141°, perd CO sous l'action de la chaleur en se transformant en *acide hydrodiphthalactonique* (B. 31, 376).

o-Homophtalimide, F. 233°; on l'obtient par action de la chaleur sur le sel d'ammonium et par action des acides sur le dinitrile correspondant, l'acide o-cyanophénylacétique qui se forme intermédiairement dans ce dernier cas se transposant en homophtalimide, de la même manière que l'acide o-cyanobenzoïque se transpose en phtalimide (p. 390) (B. 23, 2478). L'o-homophtalimide donne lieu à une réaction remarquable : sous l'influence de POCl₃, elle se transforme en *dichloro-isoquinoléine* que l'acide iodhydrique réduit en *isoquinoléine* (B. 27, 2232, 2492) :



Chauffée avec la poudre de zinc, l'homophtalimide se transforme directement en isoquinoléine (v. ce nom). Les deux atomes d'hydrogène du groupement CH₂ de l'homophtalimide peuvent être substitués à l'aide des alcoylhalogènes et de la potasse caustique par les radicaux alcooliques correspondants, réaction que ne fournissent ni l'éther homophtalique, ni l'éther phénylacétique (B. 20, 2500). Les cyanures de monoalcoyl-o-cyanobenzyle conduisent à des monoalcoylhomophtalimides qui se transforment, de la même manière que l'homophtalimide, en *alcoylisoquinoléines* (B. 20, 2499).

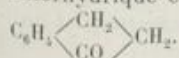
Acide ω-cyano-o-toluique CO₂H[2]C₆H₄CH₂CN, F. 116° (décomp.); son sel de potassium s'obtient par action du cyanure de potassium sur la phtalide (p. 380) (A. 233, 102).

Cyanure d'o-cyanobenzyle, o-β-homophtalonitrile CN[2]C₆H₄CH₂CN, F. 81°, à partir du chlorure d'o-cyanobenzyle (p. 381). Sous l'influence des alcoylhalogènes et de la potasse caustique, un atome d'hydrogène du groupement méthylénique se laisse facilement substituer par un radical alcoolique (v. homophtalimide). Par action du chlorure d'acétyle, il conduit au **cyanure de ψ-diacétyl-o-cyanobenzyle** CN.C₆H₄.C(CN):C(CH₃)OCOCH₃ qui peut être transformé en 3-méthylisoquinoléine (v. ce nom) (B. 27, 2232).

Acide homo-isophtalique, F. 185° (B. 36, 3611) et **acide homotéréphtalique** sublimables. **Cyanure de m- et p-cyanobenzyle**, F. 88° et 100° (B. 24, 2416). On peut obtenir à partir de l'acide homotéréphtalique, en dehors de son dinitrile, les deux mono-nitriles et -amides, les deux amide-nitriles et la diamide que la théorie permet de prévoir (B. 22, 3207; 26, R. 89, 602).

Acide carboxy-o-hydrocinnamique CO₂H[2]C₆H₄CH₂CH₂CO₂H, F. 165°; on l'obtient par oxydation permanganique de la *tétrahydro-β-naphtylamine* et par réduction de l'acide dihydro-isocoumarinocarbone (B. 26, 1844) ainsi que de la δ-lactone de l'acide o-carboxyphénylglycérique (B. 25, 888). Par distillation sèche, il se transforme en α-hydrindone (B. 26, 708).

Éther o-cyanobenzylacétique, **éther cyanhydrocinnamique** CN[2]C₆H₄[1]CH₂CH₂CO₂C₆H₅, F. 98°; on l'obtient par transformation des produits d'action du chlorure de cyanobenzyle sur l'éther acétylacétique ou sur l'éther malonique en présence d'éthylate de sodium (B. 22, 2017; 31, 2885). Par action d'acide chlorhydrique concentré, il se transforme en α-hydrindone (v. ce nom) :



Acide o-carboxyphénylbutyrique CO₂H[2]C₆H₄CH₂CH₂CH₂CO₂H, F. 138° (B. 18, 3418).

c) **Diacides (acides bibasiques) aromatiques** renfermant leurs deux carboxyles dans des chaînes latérales différentes.

Acides o-, m-, p-phénylènediacétiques $C_6H_4(CH_2CO_2H)_2$, F. 150°, 170° et 244°; ils prennent naissance à partir des cyanures de xylène (B. 26, R. 941). L'acide o-phénylènediacétique s'obtient également par oxydation du d hydronaphtalène (v. ce nom). Son sel de calcium fournit par distillation la β -hydrindone (v. ce nom) (B. 26, 1833).

Acide o-phénylène-acétique-propionique $C_6H_4(CH_2COOH)[2](CH_2CH_2COOH)$, F. 139°; on l'obtient à partir de l'acide β -oxy- α -naphthalénique par ouverture du noyau sous l'influence du sodium et de l'alcool amylique, de la même manière que l'acide pimélique se forme à partir de l'acide salicylique (p. 34 et 362); par distillation de son sel de calcium, il se transforme inversement en β -cétotétrahydronaphtalène (B. 23, R. 743).

Acides o-, m-, p-phénylènedipropioniques $C_6H_4(CH_2CH_2COOH)_2$, F. 164°, 146° et 223°; on les obtient à partir des acides xylènedimaloniques (B. 19, 436; 21, 37); l'acide p-phénylènediisobutyrique $C_6H_4[CH_2CH(CH_3)COOH]_2$, F. 169°, se forme de la même manière à partir de l'acide p-xylènediméthylmalonique (B. 34, 2789).

9. Diacides aldéhydes. — **Acide 2-aldéhyde-isophtalique**, F. 176°; il prend naissance par action de la chaleur sur l'acide 2,6-dicarboxyphénylglyoxylique (B. 26, 1767; 30, 695).

Acides 5-aldéhyde-4-oxy- et 5-aldéhyde-2-oxyisophtaliques; ils se forment par action de $CHCl_3$ et des alcalis caustiques sur les acides oxyisophtaliques correspondants (B. 41, 793).

10. Triacides (acides tribasiques) aromatiques. — Les trois acides benzenetricarboniques isomères sont connus $C_6H_3(CO_2H)_3$.

Acide trimésique, acide [1,3,5]-benzenetricarbonique, F. 380°, se sublime déjà à 200°. On l'obtient 1. par oxydation permanganique du mésitylène (B. 36, 1799), par oxydation chromique de l'acide mésitylénique et de l'acide uvitique (p. 394), 2. en chauffant l'acide mellique (p. 400) avec la glycérine et par action de l'acide sulfurique sur les acides hydro- ou isohydromelliques. Il s'obtient synthétiquement en chauffant l'acide benzène-1,3,5-trisulfonique (p. 198) avec le cyanure de potassium et saponification du tricyanobenzène. L'acide trimésique et ses éthers se forment également par condensation d'un certain nombre de combinaisons acycliques (p. 48): 1. l'acide trimésique prend naissance par polymérisation de l'acide propiolique, 2. son éther monométhylique se forme par action de la potasse caustique sur l'acide coumalique (B. 24, R. 750), 3. son éther triéthyle s'obtient à partir de l'éther formylacétique. Sur la formation intermédiaire de ce dernier composé repose également la synthèse de l'éther trimésique, 4. par condensation de l'éther formique avec les éthers acétiques halogénés en présence de zinc (C. 1898 II, 472).

Éther triméthyle, F. 143°; **éther triéthyle**, F. 133°.

Acide trimellique, acide [1,2,4]-benzenetricarbonique; il fond en se décomposant à 216° en eau et **acide anhydride trimellique** $CO_2H[4]C_6H_3(CO)_2O$, F. 158°. On l'obtient à côté d'acide isophtalique en chauffant l'acide hydroxyromellique avec l'acide sulfurique, par oxydation permanganique de l'acide xylidinique et à partir de l'acide aminotéréphtalique (B. 19, 1635). On l'obtient le plus faci-

lement à côté d'acide isophtalique par oxydation nitrique de la colophane (A. 172, 97).

Acide hémimellique, *acide* [1,2,3]-benzénetricarbonique ; il se décompose à 185° en H_2O, CO_2 et anhydride phtalique. Il prend naissance par action de la chaleur sur l'acide hydromellophanique ainsi que par oxydation permanganique de l'acide phényldicarboxyglyoxylique qui s'obtient lui-même par oxydation permanganique de l'acide naphtalique. **Ether triéthylique**, F. 39° (B. 29, R. 283 ; 31, 2084).

Acides phénoltricarboniques. — Ils prennent naissance à partir des acides sulfotricarboniques. **Acide oxytrimésique** (A. 206, 204). **Ether oxyméthyltrimésique** et **ether dioxytrimésique** ; on les obtient par condensation des éthers éthoxyacétylacétique et éthoxymalonique avec l'éther acétonedicarbonique sodé (B. 32, 2776). **Acide oxytrimellique**, v. B. 16, 192.

L'éther dicarboxydioxyphénylacétique déjà cité à propos des cyclisations benzéniques (p. 47) et qui se forme par condensation de l'éther acétonedicarbonique sodé a été étudié en même temps que les combinaisons hydroaromatiques (v. ce nom).

11. Tétracides (acides tétrabasiqes) aromatiques. — Les trois acides benzénététracarboniques isomères sont connus. Ils se transforment par hydrogénéation en acides tétrahydrobenzène-tétracarboniques (v. ce nom).

Acide pyromellique, *acide* [1,2,4,5]-benzénététracarbonique $C_6H_2(CO_2H)_4 + 2H_2O$; il fond anhydre à 264° et fournit l'anhydride correspondant qui s'obtient également par distillation de l'acide mellique ou mieux encore de son sel de sodium avec l'acide sulfurique. L'acide se forme, en outre, par oxydation permanganique du durul et de l'acide durylique. Dianhydride $O(CO)_2C_6H_2(CO)_2O$; éther tétraéthylique, F. 53°. **Dinitro-** et **diaminopyromellate de tétraéthyle**, F. 130° et 134°. Le diaminoéther s'oxyde par action de l'acide nitrique en éther quinonetétracarbonique :

Ether quinone-tétracarbonique $(O)_2C_6(CO_2C_2H_5)_4$, F. 149°, aiguilles dont la couleur jaune rappelle celle de la quinone. Cet éther inodore se sublime facilement et se réduit par action de la poudre de zinc et de l'acide acétique en éther hydroquinonetétracarbonique.

Ether hydroquinone-tétracarbonique $(HO)_2C_6(CO_2C_2H_5)_4$, F. 127°, aiguilles jaune clair ; on l'obtient par réduction de l'éther précédent ou par action de l'iode sur l'éther acétonedicarbonique sodé (B. 30, 2570) et il se transforme par réduction en éther p-dicétohexaméthylenetétracarbonique (A. 237, 25).

Acide prehnitique, *acide prehnique*, *acide* [1,2,3,4]-benzénététracarbonique $C_6H_2(CO_2H)_4 + 2H_2O$; il fond anhydre à 237° en fournissant l'anhydride correspondant. On l'obtient en chauffant avec l'acide sulfurique les acides hydro- et isohydromelliques à côté d'acide mellophanique et d'acide trimésique et, en outre, par oxydation permanganique du prehnitol (p. 66) (B. 21, 907). Les sels de cet acide forment des cristaux analogues au minéral connu sous le nom de *prehnite*.

Acide mellophanique, *acide* [1,2,3,5]-benzénététracarbonique ; il fond à 238° en fournissant l'anhydride correspondant. On l'obtient par oxydation permanganique de l'isoduroil (p. 66) (v. acide prehnitique).

12. Pentaacides (acides pentabasiqes) aromatiques. — **Acide benzénepentacarbonique** $C_6H(CO_2H)_5 + 5H_2O$, fond en se décomposant. Il se forme par oxydation permanganique du pentaméthylbenzène (p. 62) (B. 17, 376) ainsi que

par action de l'acide sulfurique concentré sur le charbon de bois (C. 1901 II, 108).

13. Hexaacide (acide hexabasique) aromatique. — Acide mellique $C_6(CO_2H)_6$; il fond en se décomposant en eau, acide carbonique et anhydride pyromellique. Son sel d'aluminium constitue la pierre de miel ou mellite, substance minérale jaune miel ou jaune cire qui se trouve contenue dans certains gisements de lignites sous forme de pyramides quadratiques (B. 10, 566). L'acide mellique se forme par oxydation du charbon de bois ou du graphite à l'aide d'acide nitrique fumant (C. 1899 I, 42; 1909 II, 1510) et d'une solution alcaline de permanganate et cette réaction intéressante a été précédemment signalée (p. 48). L'acide mellique prend également naissance dans les électrolyses où l'on se sert de charbon comme électrode positive (B. 16, 1209) ou par oxydation permanganique de l'hexaméthylbenzène. L'hexaméthylbenzène ayant pu lui-même être préparé synthétiquement, cette dernière méthode constitue une synthèse complète de l'acide mellique.

L'acide mellique cristallise en fines aiguilles soyeuses très solubles dans l'alcool et dans l'eau. Il est très stable même vis-à-vis des acides ou du chlore et du brome qui, même à l'ébullition, restent sans action sur lui. Par distillation sur de la chaux il fournit du benzène.

Historique. L'acide mellique a été obtenu pour la première fois en 1799 par Klaproth par action prolongée de l'eau à l'ébullition sur la pierre de miel: Klaproth lui donna le nom d'acide mellique (Honigsteinsäure). En 1870 seulement, Baeyer établit que l'acide mellique n'est autre chose que l'acide benzènehexacarbonique; en le chauffant en effet en présence de chaux, il obtint du benzène et il parvint, d'autre part, à l'hydrogène en acide hexahydrodromellique (A. Suppl., 7, 1).

Sels et éthers sels. Le sel de baryum $C_6(CO_2)_6Ba_3 + 3H_2O$ est insoluble dans l'eau. Les éthers méthylique et éthylique fondent à 187° et 73°.

Chlorure $C_6(COCl)_6$, F. 190°. **Imide, paramide** $C_6[(CO)_2NH]_6$, s'obtient par distillation sèche du sel d'ammonium. C'est une poudre blanche amorphe, insoluble dans l'alcool et dans l'eau qui, chauffée avec de l'eau à 200°, se transforme en sel triammonique de l'acide mellique. Les alcalis transforment la paramide en acide euchronique:

Acide euchronique $C_6[(CO)_2NH]_2(CO_2H)_2$, prismes incolores, action des alcalis sur la paramide (v. ci-dessus). Par action de l'eau à 200°, l'acide euchronique se saponifie en acide mellique. L'hydrogène naissant le transforme en un composé bleu foncé, l'euchrone qui, à l'air, régénère l'acide euchronique incolore. Il se dissout dans les alcalis avec une couleur rouge foncé.

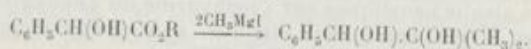
3. Polyalcools aromatiques dans lesquels la même chaîne latérale renferme plus d'un oxhydryle et produits d'oxydation correspondants.

Parmi les polyalcools aromatiques qui renferment leurs oxhydryles unis à des atomes de carbone différents d'une même chaîne latérale, les glycols seuls et leurs produits d'oxydation ont été complètement étudiés. Une classification plus détaillée des polyalcools et de leurs produits d'oxydation est donc inutile et les combinaisons qui rentrent dans ce

groupe se ramènent uniquement aux glycols et à leurs produits d'oxydation.

1. Phénylglycols et phénylglycérine.

Les phénylglycols prennent naissance : à partir des carbures benzéniques à chaîne latérale non saturée 1. par action de carbonate de potassium ou d'eau de baryte sur les dibromures ou les bromhydrines correspondants ; 2. par oxydation permanganique ménagée ; 3. synthétiquement, par action des dérivés organomagnésiens mixtes sur les éthers des acides alcools et les cétones alcools aromatiques, par exemple :



Les phénylglycols 1,2, chauffés avec l'acide sulfurique étendu, donnent naissance, par élimination d'eau, à des aldéhydes ou à des cétones : les glycols primaires-secondaires et primaires-tertiaires fournissent directement des aldéhydes sans transposition, les glycols disecsecondaires et secondaires-tertiaires conduisent ou bien, sans qu'il se produise de transposition, à des cétones ou bien, par migration du groupement phényle, à des aldéhydes (Tiffeneau, C. 1907 I, 1577 ; comp. p. 280 et 293).

Alcool styrolénique, phénylglycol $C_6H_5CH(OH).CH_2(OH)$, F. 67°, E. 273°, action de la potasse caustique sur le dibromure de styrolène ; il se transforme par oxydation nitrique en benzoylcarbinol et acide benzoylformique (A. 216, 293), et, par action de l'acide sulfurique étendu à chaud, en phénylacétaldéhyde (p. 284). Sous l'influence de l'acide sulfurique à 65 p. 100, deux molécules se condensent avec formation de β -phénylnaphtalène (v. ce nom). Ether méthylénique, E. 218°, à partir du phénylglycol et de la formaldéhyde (B. 32, 568).

s-Phénylméthylglycol $C_6H_5CH(OH)CH(OH)CH_3$; modification α , F. 57°, modification β , F. 93°. Ce glycol s'obtient, comme l'hydrobenzoïne, sous deux formes isomères à partir du dibromure correspondant (à partir du n-propylbenzène). Les deux modifications conduisent, par action de SO_3H_2 à l'ébullition, à la phénylacétone et, par oxydation nitrique, au phénylméthylglyoxal (B. 43, 849).

as-Phénylméthylglycol $C_6H_5(CH_2)COH.CH_2OH$, F. 41°, E. 26 164°, modes de formation 1 et 3 ; il se transforme, lorsqu'on le chauffe avec SO_3H_2 étendu, en aldéhyde hydratropique (C. 1907 I, 1578).

1-Phényl-2,3-propylèneglycol $C_6H_5CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$, E. 12 163° et **1-phényl-3,4-butylèneglycol** $C_6H_5CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$, E. 14 178° ; ils se forment par action des bromures de phényl- et benzylmagnésium sur l' α -monochlorhydrine de la glycérine (C. 1905 II, 1752 ; 1907 I, 1033).

s-Diméthyl- et diéthylphénylglycol $C_6H_5CH(OH).C(OH)R_2$, F. 63° et 78°, mode de formation 3. Chauffés avec l'acide sulfurique étendu, ils se transforment, par migration du groupement phényle, respectivement en diméthyl- et diéthylphénylacétaldéhydes (C. 1909 I, 1335).

Phénylbutylèneglycol $C_6H_5CH(OH)CH_2.CH_2.CH_2(OH)$, F. 75°, réduction de l'aldéhyde (p. 408) et de l'alcool benzoylpropylique.

Phénylisopropyléthylèneglycol $C_6H_5[CH(OH)]_2CH(CH_3)_2$, F. 81°, E. 286°, s'obtient par hydrogénation à partir de la benzaldéhyde et de l'aldéhyde isobutylique.

Méthylène-m,p-dioxybenzylglycol $[CH_2O_2][3,4]C_6H_3.CH_2CH(OH)CH_3(OH)$, F. 82° et **méthylène-m,p-dioxyphényléthylèneméthylglycol** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$, F. 101° ; on les obtient par oxydation permanganique du safrol (v. p. 446) et de l'isosafröl (p. 447) (B. 24, 3488). De la même manière, l'anéthol

(p. 445), l'eugénol et l'isoeugénol (p. 446) conduisent aux glycols correspondants, F. 116°, 68° et 88°.

Stycérine $C_6H_5CH(OH).CH(OH).CH_2(OH)$, E.₂₈ 244°, masse gommeuse; on l'obtient à partir du bromure de styrene $C_6H_5CHBr.CHBr.CH_2OH$ et par action du permanganate de potassium sur l'alcool cinnamique (B. 24, 3491).

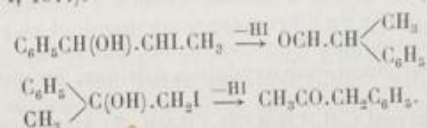
Oxydes de phénylalcylènes. — Ces oxydes prennent naissance par action des alcalis sur les halohydrines des phényl glycols. Par action directe de la chaleur ou lorsqu'on les chauffe avec l'acide sulfurique étendu, ils se transposent en aldéhydes ou cétones (C. 1905 II, 1628).

Oxyde de styrolène, oxyde de phényléthylène $C_6H_5CH.O.CH_2$, E. 191°; on l'obtient par action des alcalis caustiques sur l'iodhydrique du phényl glycol; il donne naissance, par action des acides étendus, à la phénylacétaldéhyde et à l'oxyde de diphényldiéthylène (C. 1908 I, 1776).

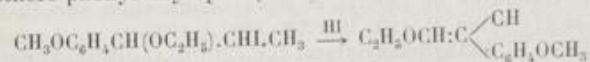
Oxyde d'as-phénylméthyléthylène $C_6H_5(CH_3)C.O.CH_2$, E.₁₇ 85-88°; il se transforme par action des acides étendus ou par action directe de la chaleur en aldéhyde hydratropique (B. 38, 1969).

Oxyde de s-phénylméthyléthylène $C_6H_5CH.O.CH.CH_3$, E.₁₅ 93°. **Oxyde de γ-phénylpropylène** $C_6H_5CH_2CH.O.CH_2$, E.₁₂ 94-98° (C. 1905 II, 237).

Ethers halogénés des phényl glycols. — a) Halohydrines. L'action du nitrate d'argent ou de mercure sur les halohydrines des phényl glycols présente un intérêt spécial. Tandis, en effet, que sous l'influence des alcalis caustiques, les halohydrines perdent une molécule d'hydracide en se transformant, ainsi que nous l'avons indiqué, en oxydes d'alcylène correspondants, les nitrates d'argent ou de mercure donnent simultanément lieu à une migration du groupement phényle qui conduit finalement à des aldéhydes et à des cétones (Tiffeneau, C. 1907 I, 1577):



L'élimination de HI s'effectue très vraisemblablement sur le même atome de carbone; en effet, les éthers oxydes des iodhydriques soumis à l'action de l'oxyde de mercure donnent naissance, par migration du groupement phényle, à des éthers phénylvinyliques (C. 1908 I, 828):



β-Iodhydrique de l'α-phénylène glycol, α-phényléthylène-β-iodhydrique $C_6H_5CH(OH).CH_2I$, E.₂₈ 148-152° (avec dédoublement en acétophénone et acide iodhydrique); on l'obtient par action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure sur le styrolène (v. ce nom) en solution étherée humide. L'**α-iodhydrique** $C_6H_5CH.I.CH_2(OH)$, F. 79°, s'obtient par fixation de HI sur l'oxyde de styrolène (C. 1908 I, 42, 1777).

α-Chlorhydrique du β-phénylpropylène glycol $C_6H_5(CH_2)C(OH).CH_2Cl$, E.₁₇ 124°, on l'obtient par action de C_6H_5MgBr sur la chloracétone et de CH_3MgI sur l'ochloracétophénone, ou par fixation de l'acide hypochloreux sur l'isopropénylbenzène. **Bromhydrique**, E.₁₉ 141°. **Iodhydrique**, E.₁₂ 145° (C. 1907 I, 1200).

Chlorhydrine du benzylglycol $C_6H_5CH_2CH(OH).CH_2Cl$, E.₂₇ 153°, action de C_6H_5MgBr sur l'épichlorhydrine (C. 1908 I, 830).

b) Ethers dihalogénés. On les obtient par fixation des halogènes sur les carbures benzéniques à chaîne latérale éthylénique. L'atome d'halogène qui se trouve dans les dibromures des phénols éthyléniques et de leurs éthers oxydes en position α par rapport au groupement phényle est, aussi bien que chez les phénols halogénés dans la chaîne latérale (p. 349), doué d'une extrême mobilité et peut être substitué sous l'influence de l'acétone aqueuse, de l'éthylate de sodium, de l'acétate de potassium, de l'aniline, etc., par les groupements OH, OC_2H_5 , $OCOCH_3$, NHC_6H_5 (v. aussi p. 444). L'action de l'acide nitrique concentré sur ces dibromures est caractéristique : l'atome de brome émigre sur le noyau et il se forme des cétones. Le dibromure d'anéthol (v. plus loin), fournit par exemple $(CH_3O)BrC_6H_5CO_2CHBr.CH_3$ (B. 38, 3458).

Dichlorure de styrolène, α,β -dichloréthylbenzène $C_6H_5CHClCH_2Cl$, liquide. **Bromure de styrolène**, F. 60°. **Dibromure d'anéthol** $CH_3OC_6H_4CHBrCHBrCH_3$, F. 63°. **Dibromure d'isosafrol** $CH_2(C_6H_5)_2C_6H_5CHBr.CHBrCH_3$, liquide (B. 28, 2719).

Phényloxyalcoylamines, amines alcools aromatiques. — Ces combinaisons jouissent depuis quelques années d'une importance considérable : on a reconnu, en effet, que l'*adrénaline*, composé doué de propriétés physiologiques particulièrement intéressantes, appartient à ce groupe. On obtient ces composés 1. par action des amines sur les halohydrines des phénylglycols ; 2. par réduction des aminocétones aromatiques et 3. des nitriles d'acides alcools.

Phényloxyéthylamine $C_6H_5CH(OH).CH_2NH_2$; chlorhydrate, F. 177°; picrate, F. 154°, réduction à l'aide d'amalgamé de sodium du nitrile mandélique (C. 1908 I, 430).

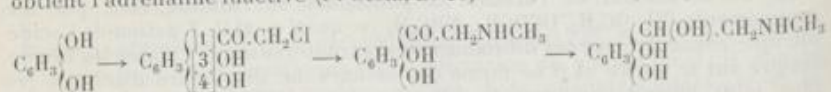
1-Méthylamino-2-phényl-2-propanol $C_6H_5(CH_3)C(OH).CH_2NHCH_3$, E.₂₃ 137° et **1-méthylamino-3-phényl-2-propanol** $C_6H_5CH_2.CH(OH).CH_2NHCH_3$, E.₂₂ 148°; on les obtient par le mode de formation 1 (C. 1905 I, 232).

Ephédrine $C_6H_5CH(OH).CH(NHCH_3).CH_3$ (?), F. 39°; chlorhydrate, F. 210°; on l'extrait à côté de la **pseudoéphédrine** stéréoisomère (?), F. 117°, chlorhydrate, F. 176°, de l'*Ephedra vulgaris* (B. 22, 1823). Chauffées avec l'acide chlorhydrique ou l'anhydride acétique, elles se transforment l'une dans l'autre (C. 1910 II, 1480). Les deux chlorhydrates se décomposent par distillation sèche en chlorhydrate de méthylamine et propiophénone (C. 1909 I, 1705).

3,4-Dioxyphényloxyéthylamine $(OH)_2[3,4]C_6H_3[1]CH(OH).CH_2NH_2$ poudre cristalline blanche, F. 191° (décomp.); on l'obtient par réduction à l'aide d'amalgamé de sodium de l'aminoacétopyrocatéchine ou de la cyanhydrine de l'aldéhyde protocatéchine (C. 1908 I, 430).

Adrénaline, suprarénine $(HO)_2[3,4]C_6H_3[1]CH(OH).CH_2NHCH_3$, F. vers 216° (décomp.); elle a été extraite en 1901 par J. Takamine (C. 1901 II, 1334) des glandes surrénales, d'où son nom (*renes*, reins). Elle jouit d'une importance physiologique et pharmacologique capitale : elle détermine, en effet, même en quantité extrêmement faible, une élévation considérable de la pression sanguine liée à une contraction des vaisseaux périphériques (vasoconstriction).

L'adrénaline est active, $[\alpha]_D^{20} = -33,5^\circ$, peu soluble dans l'eau et les dissolvants organiques, très soluble dans les acides et les alcalis. Chauffée avec une solution de soude caustique, elle perd une molécule de méthylamine : par méthylation et oxydation ultérieure, elle donne naissance à l'acide vétratrique (p. 370). Sa constitution qui résulte de ces faits a été vérifiée par synthèse. Cette synthèse a été réalisée à partir de la chloracétopyrocatechine (p. 407) obtenue par action du chlorure de chloracétyle sur la pyrocatechine ; par action de la méthylamine sur ce composé et réduction consecutive, on obtient l'adrénaline inactive (F. Stolz, B. 37, 4449 ; C. 1905 I, 315) :



L'adrénaline racémique *obtenue par ce procédé peut être dédoublée à l'aide de ses tartrates en ses deux isomères actifs : l'adrénaline gauche ainsi obtenue est absolument identique, dans toutes ses propriétés, à l'adrénaline naturelle (Z. physiol. Ch., 58, 189). Il est à remarquer que les propriétés physiologiques de la *l*-adrénaline sont environ 15 fois plus énergiques que celles de la *d*-adrénaline (Z. physiol. Ch., 58, 185).

On a pu préparer synthétiquement toute une série de dérivés de l'adrénaline qui jouissent en partie des mêmes propriétés physiologiques que ce dernier composé. **Ether O-diméthylque de l'adrénaline** $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH(OH).CH}_2\text{NHCH}_3$, F. 104° et **éther O-méthylénique de l'adrénaline** $\text{CH}_2(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH(OH).CH}_2\text{NHCH}_3$, F. 96° , action de la méthylamine sur les bromhydrines des éthers oxydes des phénols éthyléniques correspondants (C. 1910 I, 2115).

2. Aldéhydes alcools, phényloxyaldéhydes. — On a vu (t. I) que deux molécules d'acétaldéhyde se condensent en fournissant l'aldol ; les aldéhydes aromatiques nitrés se condensent de la même manière avec l'acétaldéhyde, sous l'influence de la soude caustique très étendue (2 p. 100), en aldols correspondants, **aldéhydes nitrophényllactiques** $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH(OH).CH}_2\text{CHO}$ qui fixent elles-mêmes à leur tour une nouvelle molécule d'acétaldéhyde. Sous l'influence des agents de déshydratation tels que l'anhydride acétique, elles se transforment en aldéhydes nitrocinnamiques correspondantes (B. 48, 719).

Aldéhyde o-oxymandélique, aldéhyde o-oxyphénylglucolique $\text{HO[2]C}_6\text{H}_3\text{CH(OH).CHO}$, F. 64° ; on l'obtient par dédoublement à l'aide d'acétate de soude du dichlorure de coumarone (v. ce nom) (A. 313, 96).

Aldéhyde phénylglucérique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH(OH)CH(OH)CHO}$; diméthylacétal, F. 80° ; il se forme par oxydation permanganique de l'acétal de l'aldéhyde cinnamique ; phénylhydrazone, F. 170° (B. 31, 1995).

Phényltétrose $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH(OH)CH(OH)CH(OH).CHO}$, liquide sirupeux incolore ; on l'obtient par réduction de la lactone phényltrioxybutyrique (v. ce nom). Phénylhydrazone, F. 154° .

3. Cétones alcools, phényloxycétoparaffines, phénylcétois.

Benzoylcarbinol, acétophénone-alcool, oxyacétophénone $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.CH}_2\text{OH}$, F. 73° (hydraté) et F. 83° (anhydre, en milieu éthéré) ; on l'obtient par oxydation du phénylglucol et par transformation de son chlorure, l' ω -chloracétophénone, en acétate et saponification par le carbonate de soude (B. 16, 1290 ; 39, 2294) ; il se forme, en outre, par action de l'acide sulfurique étendu sur l' ω -diazocétophénone (v. plus loin) ainsi que par condensa-

tion du benzène avec le chlorure d'acide acétylglycolique en présence de chlorure d'aluminium (A. 368, 89).

Le benzoylcarbinol se décompose par distillation avec formation d'aldéhyde benzoïque. Comme toutes les cétones, il se combine aux bisulfites alcalins en fournissant des combinaisons cristallisées; il se combine à l'hydroxylamine en donnant une oxime, F. 70°, à la phénylhydrazine en donnant une phénylhydrazone, F. 112°, puis l'osazone du phénylgyoxal (p. 407). Comme l'acétylcarbinol, il réduit, déjà à froid, la solution ammoniacale d'argent en se transformant en aldéhyde et acide benzoïques et la solution alcaline de cuivre en s'oxydant en acide mandélique (p. 410) (B. 14, 2100). L'acide nitrique l'oxyde en acide phénylgyoxylique (p. 421). Il se combine à HCN en fournissant une cyanhydrine, nitrile de l'acide α -phénylgycérique ou acide atroglycérique (p. 418).

Bisméthylbenzoylcarbinol $C_6H_5C(OCH_3)-O-CH_2$ (?), F. 192°, action

de l'alcool méthylique et de l'acide chlorhydrique sur le benzoylcarbinol (B. 28, 1161).

Acétate de benzoylcarbinol $C_6H_5CO.CH_2OCOCH_3$, F. 49°, E. 270°. **Benzoate**, F. 117°. **Ether oxyde phénylique**, F. 72°.

ω -Chloracétophénone, chlorure de phénacyle, chlorure de benzoylcarbinol $C_6H_5COCH_2Cl$, F. 59°, E. 245°; on l'obtient par chloruration de l'acétophénone à l'ébullition (B. 10, 1830) et par condensation du chlorure de chloracétyle avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

ω -Bromacétophénone, bromure de phénacyle $C_6H_5CO.CH_2Br$, F. 50°; ses vapeurs attaquent énergiquement les muqueuses de la peau. On l'obtient par action du brome sur l'acétophénone et en chauffant l'acide dibromo-atrolactique avec de l'eau (B. 14, 1238). Elle se combine au sulfure de méthyléthyle en fournissant le bromure de phénacyleméthyléthylsulfonium $C_6H_5COCH_2S(CH_3)(C_2H_5)Br$, qui se dédouble en ses composants optiquement actifs par l'intermédiaire de l'acide bromocamphresulfonique: atome de soufre asymétrique (C. 1900 II, 960); le bromure de phénacyle, soumis à l'action d'un excès d'ammoniaque alcoolique, se transforme en diphényldihydropyrazine (v. plus loin). Par action des amides et des thioamides, les acétophénones ω -halogénées donnent naissance à des dérivés de l'oxazol et du thiazol (v. ce nom). Les acétophénones ω -halogénées oxyhydrilées en position ortho, par exemple la gallochloracétophénone $C_6H_4(OH)_2COCH_2Cl$, l' ω -bromorésacétophénone, se transforment facilement, par élimination d'hydracide, en dérivés de la coumarone (B. 30, 299).

ω -Iodacétophénone, iodure de phénacyle $C_6H_5COCH_2I$, F. 30°, action de l'iodure de potassium sur l' ω -chloro- ou bromacétophénone (C. 1899 I, 559; B. 32, 532). Par action du nitrite d'argent, elle se transforme en ω -nitroacétophénone.

ω -Nitroacétophénone $C_6H_5COCH_2NO_2$, F. 108°; on l'obtient par action du nitrite d'argent sur l'iodacétophénone ou à partir de son diméthylacétal $C_6H_5C(OCH_2)_2CH_2NO_2$, F. 56°, qui se forme lui-même par action de la potasse en solution dans l'alcool méthylique sur le phénylbromonitro-éthylène $C_6H_5CH:CHBrNO_2$ ou, enfin, par dédoublement de son oxime $C_6H_5(NO)H.CH_2NO_2$, F. 96°, que l'on obtient par action de l'alcool à l'ébullition sur le nitrosite de pseudostyrolène (p. 439) (B. 36, 2558); elle se dissout dans la potasse caustique en fournissant le sel $C_6H_5COCH:NOOK$ et se réduit, sous l'influence du chlorure d'étain, en ω -aminoacétophénone:

ω -Aminoacétophénone $C_6H_5.CO.CH_2NH_2$, inconnue à l'état libre; son chlorhydrate $C_6H_5.CO.CH_2NH_2HCl$, F. 183°, s'obtient par réduction de la nitroacétophé-

none (v. ci-dessus) et de l'isonitroacétophénone (v. plus loin) à l'aide d'étain et d'acide chlorhydrique (B. 28, 254) ou par dédoublement à l'aide d'HCl concentré de la *phtalimino-acétophénone* $C_6H_4(CO)_2NHCH_2COCH_3$ que l'on prépare par condensation de l' ω -bromacétophénone avec la phtalimide potassée ou du chlorure de phtalylglycyle avec le benzène en présence de Al_2Cl_6 . L' ω -aminacétophénone libre est instable, aussi bien d'ailleurs que les α -aminocétones de la série acyclique. Lorsqu'on tente de la mettre en liberté par action de soude caustique ou d'ammoniaque sur son chlorhydrate, elle se transforme immédiatement, par élimination d'eau, en *diphényldihydropyrazine*

$C_6H_5C \begin{array}{c} \diagup N-CH_2 \\ \diagdown CH_2-N \end{array} CC_6H_5$ (v. ce nom), que l'on obtient également, à côté de

petites quantités de *diphénacylamine* $(C_6H_5COCH_2)_2NH$, F. 75°, par action d'ammoniaque sur l' ω -bromacétophénone (v. plus haut) et qui, chauffée avec l'acide chlorhydrique, régénère le chlorhydrate de l' ω -aminacétophénone. Par action d'un excès de soude caustique, l' ω -aminacétophénone donne naissance à une base oxygénée $C_{16}H_{16}N_2O$, F. 131°, qui perd facilement de l'eau en se transformant en une base isomère de la diphényldihydropyrazine,

vraisemblablement le [3,5]-*diphényl-4-aminopyrrol* $NH \begin{array}{c} \diagup CH=C.NH_2 \\ \diagdown C(C_6H_5):C.C_6H_5 \end{array}$ (B. 41, 1127). Le chlorhydrate d' ω -aminacétophénone, traité par le nitrite de sodium,

fournit l' ω -*diazoacétophénone*, *benzoyldiazométhane* $C_6H_5COCH \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N \end{array}$, F. 50°, qui

prend également naissance par dédoublement du diazo-anhydride de la benzoylacétone (p. 409) sous l'influence de l'ammoniaque. La diazoacétophénone soumise à l'action de l'acide sulfurique étendu à l'ébullition se dédouble en N_2 et benzoylcarbinol (v. plus haut), l'iode la transforme en ω -diiodacétophénone $C_6H_5COCHI_2$; elle se combine à KCN en fournissant un sel de potassium de l'azocyanure de phénacyle $C_6H_5COCH_2N:NCN$, cristaux incolores, F. 72° (décomp.) qui, par action de l'acide sulfurique, donne naissance à la phénacylazocarbonamide $C_6H_5.COCH_2N:NCONH_2$, F. 217° (décomp.) (A. 325, 444).

ω -*Méthylamino- et diméthylaminoacétophénone et bromure d' ω -triméthylaminoacétophénone* $C_6H_5COCH_2N(CH_3)_3Br$; on les obtient par action des mono-, di- et triméthylamines sur le bromure de phénacyle (C. 1899, I, 1284). ω -*Acétophénone-anilide, phénacylanilide* $C_6H_5.COCH_2NHC_6H_5$, F. 93°; elle s'obtient par condensation de l' ω -bromacétophénone avec l'aniline (B. 15, 2467) et se condense facilement en α -phénylindol (v. ce nom) (B. 21, 4071, 2196, 2595).

p-Aminobenzoylcarbinol $NH_2[4]C_6H_4COCH_2OH$, F. 163°; on l'obtient par saponification du chlorure de p-acétaminophénacyle $CH_3CONHC_6H_4COCH_2Cl$, F. 212°, qui se forme lui-même par condensation de l'acétanilide avec le chlorure de chloracétyle à l'aide de $AlCl_3$ (B. 33, 2644).

α -*Aminopropiophénone* $C_6H_5.CO.CH(NH_2)CH_3$; chlorhydrate, F. 183°, réduction de l'isonitrosopropiophénone ou condensation du chlorure de phtalylalanyl (p. 391) avec le benzène en présence de $AlCl_3$. La base libre se transforme spontanément, par élimination d'eau de la même manière que l' ω -aminacétophénone en [2,5]-*diméthyl-[3,6]diphényldihydropyrazine* $C_6H_5C \begin{array}{c} \diagup N-CH(CH_3) \\ \diagdown CH(CH_3)-N \end{array} CC_6H_5$;

ce composé, traité par l'acide chlorhydrique, conduit, à côté d'une petite quantité d'aminocétone primitive, à l' α -*amino- α -phénylacétone* $C_6H_5CH(NH_2)COCH_3$ que l'on obtient également par réduction de l'isonitrosophénylacétone (B. 41, 1146).

Phénylacétylcarbinol $C_6H_5CH(OH)COCH_3$, E. 60 133°; on l'obtient, à partir de

l' α -bromobenzylméthylcétone $C_6H_5CHBrCOCH_3$, par l'intermédiaire de son acétate (C. 1904 I, 24).

α -Benzylaminoacétone $C_6H_5CH_2CH(NH_2)COCH_3$, chlorhydrate, F. 127°, réduction de l'isonitrosobenzylacétone (B. 40, 4666).

Aux aldéhydes nitrophényllactiques (p. 404) correspondent les cétones o- et p-nitrophényllactiques, F. 69° et 58°, produits de condensation des o- et p-nitrobenzaldéhydes avec l'acétone en présence de soude caustique étendue. Par action de l'eau à l'ébullition ou d'un excès de soude, l'o-nitrocétone se transforme, par élimination d'acide acétique et d'eau, en indigo (v. ce nom) (B. 16, 1968). V. également nitrobenzylidène-acétones.

ω -Chloracétopyrocatéchine $(OH)_2[3,4]C_6H_3COCH_2Cl$, F. 173°, condensation du chlorure de chloracétyle avec la pyrocatéchine (v. p. 359); elle se combine à la méthylamine en fournissant l' ω -méthylamino-acétopyrocatéchine $(OH)_2C_6H_3COCH_2NHCH_3$; chlorhydrate, F. 240° (décomp.) (B. 37, 4152).

Benzoylbutylcarbinol $C_6H_5CO(CH_2)_3CH_2OH$, F. 40° (B. 23, R. 500).

β -Aminopropiophénone $C_6H_5COCH_2CH_2NH_2$, chlorhydrate, F. 128°; elle se forme par condensation du chlorure de β -phthalylalanyl avec le benzène en présence de $AlCl_3$. La soude caustique met en liberté la base libre sous forme d'huile (B. 41, 244).

γ -Aminobutyrophénone $C_6H_5COCH_2CH_2CH_2NH_2$ instable: elle se transforme spontanément au cours de sa formation, par élimination d'eau, en

2-phényl-pyrroline $C_6H_5C \begin{matrix} \diagup NH-CH_2 \\ \diagdown CH-CH_2 \end{matrix}$ (B. 41, 513). La δ -aminovalérophénone

(v. ci-dessous) donne lieu à une condensation analogue.

δ -Aminovalérophénone $C_6H_5COCH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$, à partir de l'acide phthaliminovalérique; elle s'anhydrise facilement en 2-phényltétrahydropyridine.

ϵ -Aminocaprophénone $C_6H_5CO(CH_2)_4CH_2NH_2$, chlorhydrate, F. 154°; au contraire des aminocétones précédentes, elle ne fournit aucun produit de déshydratation cyclique. La base libre est un liquide huileux doué d'une odeur caractéristique et entraînable par la vapeur d'eau (B. 41, 2014).

Triphénacylméthylamine $[C_6H_5COCH_2CH_2]_3N$; son chlorhydrate, F. 201°, s'obtient en chauffant l'acétophénone avec du chlorure d'ammonium et une solution d'aldéhyde formique; par distillation à la vapeur d'eau, elle se décompose en donnant naissance à la phénylvinylcétone (v. ce nom) (B. 39, 2181).

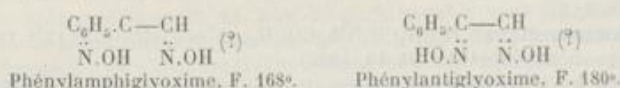
4. Cétones aldéhydes, phénylcétoaldéhydes.

Cétones aldéhydes α -Phénylglyoxal, benzoylformaldéhyde $C_6H_5COCH(OH)_2$, F. 73°; l'aldéhyde anhydre bout à 142° (125 mm.) et possède une odeur piquante. Le phénylglyoxal s'obtient à partir de son aldoxime, l'isonitroso-acétophénone, par action de l'acide sulfurique étendu à l'ébullition sur la combinaison bisulfite correspondante (B. 22, 2537). Les alcalis le transforment en acide mandélique (p. 410); il se condense, sous l'influence du cyanure de potassium, de la même manière que la benzaldéhyde en benzoïne; il se combine aux o-diamines en conduisant aux quinoxalines (v. ce nom).

ω -Dichloracétophénone $C_6H_4COCHCl_2$, E. 253° (B. 10, 531). ω -Dibromacétophénone $C_6H_4COCHBr_2$, F. 36° (B. 10, 2010; A. 195, 161). Diiodacétophénone, v. p. 405. ω -Dichloro-o-nitroacétophénone, F. 73° (A. 221, 328). ω -Dibromo-o-, m- et p-nitroacétophénones, F. 85°, 59°, 98° (B. 20, 2203; 18, 2240; 22, 204).

Isonitrosoacétophénone, benzoylformoxime $C_6H_5COCH(N.OH)$, F. 127°; on l'obtient à partir de l'acétophénone (p. 295) (B. 25, 3459; A. 358, 56). Elle se transforme par réduction en diphenylpyrazine (v. ce nom). Phénylglyoxime

$C_6H_5 \cdot C(NO\dot{H}) \cdot CH(NO\dot{H})$, connue sous deux modifications (v. benzile-dioximes) :



La phénylamphiglyoxime s'obtient par action d'hydroxylamine sur l' α -dibromacétophénone et sur l'isonitrosoacétophénone; par action d'HCl gazeux en milieu étheré absolu, elle fournit la modification anti qui régénère inversement la modification amphi par recristallisation dans les dissolvants indifférents (B. 24, 3497), comp. également peroxyde de phénylglyoxime ou phénylfuroxane.

α -Phénylglyoxal-phénylhydrazone $C_6H_5 \cdot C(NNHC_6H_5)CHO$ (?), F. 142°, action de la phénylhydrazine sur le phénylglyoxal; la β -hydrazone $C_6H_5 \cdot COCH:NNHC_6H_5$, existe sous deux modifications susceptibles de se transformer facilement l'une dans l'autre, F. 138° et 114°, et se forme par action de l'acide benzoylacétique (p. 426) sur le diazobenzène (B. 22, 2557; 34, 2001).

Phénylglyoxal-phénylosazone $C_6H_5 \cdot C:(N \cdot NHC_6H_5) \cdot CH:(N \cdot NHC_6H_5)$, F. 152°; on l'obtient aussi à partir du benzoylcarbinol (B. 22, 2558). Phénylglyoxal-méthylphénylosazone, F. 152° (B. 21, 2597).

p-Toluyformaldéhyde $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(OH)_2$, F. 101° (B. 22, 2560).

Aldéhyde anthroxanique $C_6H_5 \cdot \begin{array}{l} (1)C-CHO \\ \diagdown \quad / \\ (2)N \quad O \end{array}$, F. 72°, s'obtient à partir de l'acide o-nitrophénylglycidique (p. 420) (B. 46, 2222) (comp. anthranile, p. 333).

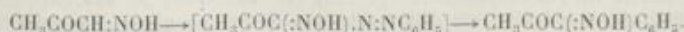
Cétones aldéhydes β . — On envisageait, à l'origine, la combinaison désignée sous les noms de *formylacétophénone* ou *benzoylacétaldéhyde* comme une cétone aldéhyde alors qu'en réalité il s'agit, comme pour la formylacétone, d'un cétole non saturé : l'oxyméthylène-acétophénone (v. ce nom), qui sera étudiée ultérieurement en même temps que les combinaisons à chaîne latérale non saturée. L'oxyméthylène-acétophénone sodée conduit, par action du chlorhydrate d'hydroxylamine, à la *benzoylacétaldoxime* $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$, F. 86° qui, par action de l'anhydride acétique, fournit la cyanacétophénone (p. 387), par action du chlorure d'acétyle, le phénylisoxazol isomère (v. ce nom).

Cétones aldéhydes γ . Aldéhyde benzoylpropionique $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$, E. 245°.

5. Dicétones, phényldicétoparaffines.

Les α -dicétones ou *orthodicétones* s'obtiennent par distillation de leurs mono-oximes, les phénylisonitrosocétones (v. phénylglyoxal) avec les acides étendus ou par action du nitrite d'amyle à chaud (B. 21, 2177).

Acétylbenzoyle $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, E. 214°, huile jaune à odeur piquante qui se forme par oxydation nitrique des deux phénylméthylglycols stéréoisomères (p. 401) (B. 21, 2119, 2176; 43, 855). Acétylbenzoylacéthylhydrazone $CH_3 \cdot CO \cdot C(NNHC_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, F. 154°; elle se dissout dans la soude caustique en fournissant le sel de sodium d'une pseudoforme (B. 36, 3187). α -Oximidopropiophénone $C_6H_5 \cdot CO \cdot C:(NO\dot{H}) \cdot CH_3$, F. 113°, action de l'acide nitreux sur l'éther méthylbenzoylacétique ou action du chlorure de diazobenzène sur une solution alcaline d'isonitrosoacétone, vraisemblablement avec formation intermédiaire d'une phénylazoaldoxime (B. 40, 737) :



β -Oximidopropiophénone, *isonitrosophénylacétone* $C_6H_5C:(NOH)COCH_3$; on l'obtient par action de nitrite d'amyle et d'alcoolate de sodium sur la phénylacétone (p. 297). **Phénylméthylglyoxime** $C_6H_5C:(NOH)C:(NOH)CH_3$, F. 148° (A. 291, 280). La *p*-méthoxyphénylméthylglyoxime $CH_3O[C_6H_4]C:(NOH)C:(NOH)CH_3$, F. 206° (décomp.), s'obtient, à côté du peroxyde correspondant, F. 97°, par action d'acide nitreux sur l'anéthol (p. 443) (A. 329, 262).

Les β -dicétones ou *métadicétones* prennent naissance, à côté d'acétophénone, 1. par dédoublement de l'éther benzoylacétylacétique (B. 16, 2239), 2. par condensation des éthers sels avec les cétones à l'aide d'éthylate de sodium (Claisen, B. 20, 2178). Les β -dicétones aromatiques jouissent des mêmes propriétés que les β -dicétones acycliques. Elles se dissolvent dans les alcalis caustiques, ce qui permet de les différencier facilement des autres cétones, sont colorées en rouge par le perchlorure de fer et se condensent avec l'hydroxylamine en fournissant des *isoxazols* et à la phénylhydrazine en donnant naissance à des *pyrazols* (v. ce nom).

Benzoylacétone, *acétylacétophénone* $C_6H_5CO.CH_2COCH_3$, F. 60°, E. 261°, facilement entraînable par la vapeur d'eau. On l'obtient à partir de l'éther benzoylacétylacétique et par condensation de l'acétone avec le benzoate d'éthyle ou de l'acétate d'éthyle avec l'acétophénone sous l'influence de l'éthylate de sodium. Fixation de CNH sur la benzoylacétone, v. B. 27, 1571; action de l'urée et de la guanidine, v. J. pr. Ch. [2], 48, 489. Le sel de cuivre de la benzoylacétone se combine à SCl_2 en fournissant la thiobenzoylacétone $S[CH(COCH_3)COC_6H_5]_2$, F. 95°, à S_2Cl_2 en conduisant à la dithiobenzoylacétone $S_2[CH(COCH_3)COC_6H_5]_2$, F. 118° (C. 1903 II, 243). ***o*-Nitrobenzoylacétone**, F. 53° (A. 221, 332). **Benzoylnitroacétone**; on l'obtient sous forme de son oxime $C_6H_5C:(NOH).CH(NO_2)COCH_3$ par action de N_2O_5 sur la benzylidène-acétone (B. 36, 3021).

Propionyl-, butyryl-, isobutyryl-, valérylacétophénone, E.₂₀ 172°, E.₂₁ 174°, E.₂₆ 170°, E.₂₀ 183° (B. 20, 2181).

Phénylacétylacétone $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$, E. 266°; on l'obtient par dédoublement de l'éther phénacétyl-acétylacétique (B. 18, 2137).

γ -Dicétones. — **Acétophénone-acétone**, *phénacylacétone* $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, huile jaune bouillant en se décomposant légèrement, qui se forme par dédoublement de l'éther acétophénone-acétylacétique (p. 430) (B. 17, 2756). Comme toutes les γ -dicétones, elle se transforme (v. l. I) facilement en phénylméthylfurfurane, -thiophène et -pyrrol.

Tricétones. — **Phénylméthyltricétone**, *phényltricéto-butane*, E.₂₁ 138°, huile jaune rouge qui se combine facilement à l'eau en fournissant un hydrate incolore, F. 54-58°; elle se combine également à l'acétylacétone ainsi qu'à d'autres composés en donnant des produits d'addition; elle réduit les sels de cuivre. Le phényltricéto-butane a été obtenu par dédoublement de son diméthylamino-anile $C_6H_5COC[NC_6H_5N(CH_2)_2]COCH_3$, F. 99°, que l'on obtient par action de la nitrosodiméthylaniline sur la benzoylacétone. La benzoylacétone se combine au diazobenzène en donnant naissance à la phénylazobenzoylacétone $C_6H_5COC(HN_2C_6H_5)COCH_3$, F. 99° et fournit, par action de l'acide nitreux, l'isonitrosobenzoylacétone :

Isonitrosobenzoylacétone $C_6H_5COC(NO)COCH_3$, F. 125° (v. ci-dessus). Par réduction à l'aide de zinc et d'acide sulfurique, on obtient la benzoylamino-acétone, qui par action d'acide nitreux, conduit au diazoanhydride de la benzoylacétone $N \begin{matrix} \diagup O - CCH_3 \\ \diagdown N - CCOC_6H_5 \end{matrix}$, F. 66°. Ce diazoanhydride se dédouble, par action de l'ammoniaque, en acide acétique et diazoacétophénone (p. 406), par

action de l'eau à l'ébullition et isomérisation consécutive, en azote, acide carbonique et benzylméthylcétone $C_6H_5CH_2COCH_3$; autres réactions, v. combinaisons hétérocycliques : *furo[ab]diazols* (A. 325, 136).

Phénacyldiacétylméthane $C_6H_5COCH_2CH(COCH_3)_2$, F. 58°, action du bromure de phénacyle sur l'acétylacétone sodée; c'est à la fois une [1,3]- et une [1,4]-dicétone et, par suite, elle fournit aussi bien des *isoxazols* que des *pyrazols*, des *furfuranes* que des *pyrrols* (C. 1902 I, 1164).

Tétracétones. — **Benzylidène-bisacétylacétone** $C_6H_5CH[CH(COCH_3)_2]_2$; on l'obtient par condensation de la benzaldéhyde avec l'acétylacétone en présence de pipéridine sous les 6 modifications allotropiques possibles : formes *cétone*, *enol* et formes *cis* et *trans* correspondantes (C. 1900 I, 1099).

6. Acides alcools, phényloxyacides, acides phényloxyparaffinecarboniques.

A. Monoxyacides. Les acides alcools aromatiques s'obtiennent de la même manière que les acides alcools de la série acyclique : 1. par réduction des acides cétones correspondants, 2. par fixation d'acide cyanhydrique sur les aldéhydes et les cétones (B. 12, 815) et saponification des α -oxynitriles formés, 3. à partir des acides monohalogénés correspondants, 4. à partir des acides monobasiques saturés, etc.

Phényl- α - et β -oxyacides. — **Acide mandélique, acide phénylglycolique** $C_6H_5\dot{C}HOH.CO_2H$, isomère des acides crésotiniques (p. 367) et des acides oxyméthylbenzoïques (p. 380) ou acides carbinolbenzoïques. Il renferme un atome de carbone asymétrique et peut, par suite, se dédoubler, de la même manière que l'acide lactique de fermentation, en deux isomères actifs et un acide inactif.

Acide paramandélique, acide mandélique inactif, F. 118°; on l'obtient : 1. par action de l'acide cyanhydrique sur la benzaldéhyde et saponification chlorhydrique du nitrile formé (B. 14, 239, 1965), 2. par réduction à l'aide d'amalgame de sodium de l'acide benzoylformique (p. 421), 3. par action des alcalis à l'ébullition sur l'acide phénylchloracétique (B. 14, 239), 4. par action des alcalis sur l' ω -dibromacétophénone ou phénylglyoxal (p. 407) : $C_6H_5CO.CHO \rightarrow C_6H_5CHOH.CO_2H$.

La formation d'alcool et d'acide carbonique que l'on observe lorsqu'on fait réagir les alcalis caustiques sur la benzaldéhyde (p. 281) se produit également dans la transformation du phénylglyoxal en acide mandélique. Formation de l'acide paramandélique à partir des acides *l*- et *d*-mandéliques, v. plus loin.

100 part. d'eau dissolvent 15,9 part. d'acide paramandélique à 20°. L'acide nitrique étendu l'oxyde d'abord en acide benzoylformique puis en acide benzoïque. Chauffé avec l'acide iodhydrique, il se réduit en acide phénylacétique (p. 305), les acides chlorhydrique et bromhydrique le réduisent en acides phénylchloro- et phénylbromoacétiques. Décomposition de l'acide mandélique par l'acide sulfurique, v. C. 1903 II, 284.

Acides *l*- et *d*-mandéliques. Ils fondent à 133°, possèdent un pouvoir rotatoire moléculaire égal mais de sens contraire et donnent lieu tous deux aux mêmes réactions que l'acide paramandélique. L'acide *l*-mandélique ou *acide mandélique naturel* s'obtient en chauffant l'amgdaline (v. ce nom) avec l'acide

chlorhydrique fumant (Wöhler, 1848, *A.* 66, 240). Par fermentation du paramandélate d'ammonium sous l'influence du *Penicillium glaucum*, l'acide *l*-mandélique est détruit et il ne subsiste que l'acide *d*-mandélique. Par action d'un *schizomycète*, l'acide *d*-mandélique disparaît au contraire le premier et il ne reste que l'acide *l*-mandélique (Lewkowitsch, *B.* 17, 2723). On peut dédoubler directement l'acide paramandélique en acides *d*- et *l*-mandéliques par cristallisation du sel de cinchonine (v. également *B.* 34, 469). Lorsqu'on mélange des quantités équimoléculaires d'acides droit et gauche, il se forme de l'acide paramandélique. En chauffant l'acide droit ou gauche en tube scellé à 160°, on les transforme en acide inactif.

On parvient à réaliser une transformation directe des deux formes actives l'une dans l'autre de la façon suivante. PCl_5 réagit sur l'acide *d*-mandélique en fournissant l'acide *l*-phénylchloracétique que NH_3 transforme en *d*-phénylalanine; ce dernier composé fournit par action de l'acide nitreux l'acide *l*-mandélique (transposition de Walden, v. t. I). On réalise de la même façon la transformation de l'acide *l*-mandélique en acide droit (*C.* 1909 II, 23).

Dérivés de l'acide paramandélique. Ethers méthylique et éthylique, F. 52° et 34° (*B.* 28, 239). Amide, F. 131° (*B.* 25, 2212). L'hydrazide, F. 132°, conduit, par action de l'acide nitreux, à l'azide, composé très instable qui, au contraire des autres azides, se décompose sous l'action de l'alcool en benzaldéhyde, N_2 et éther allophanique (*B.* 34, 2794). Ether oxyde méthylique, F. 71°. Ether sel-éther oxyde diméthylique, E. 246° (*A.* 220, 40); éther oxyde-éther sel diéthylique, v. *C.* 1899 II, 622. Acide acétylmandélique, F. 80°. Chlorure d'acide acétylmandélique, E. 132°; amide, F. 112°; anilide, F. 117°, 5°; éther éthylique, F. 74° (*A.* 368, 57). **Chloralide mandélique**, F. 82° (*A.* 493, 40). **Diphénylglycolide** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \cdot \text{O} \end{matrix} \text{CHC}_6\text{H}_5$, F. 240°, action de COCl_2 sur l'acide mandélique en solution pyridique (*B.* 35, 3642).

Nitrile mandélique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CN}$, huile, F. -10°; il se décompose à 170° en acide cyanhydrique et benzaldéhyde. De même que l'acide correspondant, le nitrile mandélique s'obtient sous deux formes, gauche et droite, qui conduisent respectivement par saponification aux acides mandéliques actifs de pouvoir rotatoire inverse. L'acide chlorhydrique fumant transforme à la longue le nitrile mandélique en amide et à chaud en acide phénylchloracétique (*B.* 14, 1967). Il se condense avec la benzaldéhyde de plusieurs façons différentes: par action d'acide chlorhydrique alcoolique étendu, il conduit à $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{OCH}(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_5]_2$, par action d' HCl étheré il fournit le diphényloxazol (v. ce nom) et l'amide benzylidène-mandélique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{NCOCH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ (*B.* 29, 207; *B.* 791; 35, 4590).

Dérivés de l'acide mandélique. **Trichlorométhyl- et tribromométhylphénylcarbinol** $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$, E. 153° et $\text{CBr}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$, F. 78°; ces combinaisons s'obtiennent, d'une manière analogue à l'acétone-chloroforme (v. t. I), par condensation de la benzaldéhyde avec CHCl_3 et CBr_3 à l'aide des alcalis caustiques ou par action de $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ sur le chloral; ils peuvent être transformés en acide mandélique et, d'autre part, par réduction à l'aide de poudre de zinc en styrolène et styrolènes halogénés (p. 440) (*C.* 1900 II, 326); par action du carbonate de potassium à l'ébullition, ils se décomposent en CHCl_3 ou CBr_3 et benzaldéhyde (*C.* 1908 I, 1388.)

Alcool p-diméthylaminophényl-trichloréthylique $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{CCl}_3$; on l'obtient par action de la diméthylaniline sur le chloral (*B.* 19, 365); **nitrile p-diméthylaminomandélique** $(\text{CH}_3)_2\text{N}[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{CN}]$, F. 114°, à partir de la p-diméthylaminobenzaldéhyde (*B.* 35, 3571).

Acides p-bromo- et p-iodomandélique. F. 117° et 133° (B. 24, 997; 23, 3457).
Acides o-, m-, p-nitromandéliques. F. 140°, 119° et 126° (B. 20, 2203; 22, 208). Sur un produit de réaction caractéristique du nitrile o-nitromandélique v. B. 41, 373.

Acide o-aminomandélique, *acide hydrindinique* $\text{NH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, instable à l'état libre. Son sel de sodium $\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ s'obtient par réduction de l'isatine à l'aide d'amalgame de sodium; les acides séparent de sa solution concentrée le dioxindol:

Dioxindol, *lactame o-aminomandélique*. $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ $\begin{matrix} \text{[1]CH(OH)CO} \\ \text{[2]NH} \end{matrix}$, à partir du sel de Na de l'acide o-aminomandélique (v. ci-dessus) et par réduction directe de l'isatine à l'aide de poudre de zinc, d'eau et d'une petite quantité d'acide chlorhydrique; l'acétyldioxindol, F. 127°, donne naissance, par action d'eau de baryte, à l'acide o-acétamidomandélique $\text{CH}_3\text{CONHCH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, F. 142°, qui s'obtient également par réduction de l'acide acétylisatique. L'acide iodhydrique ou l'amalgame de sodium le réduisent en oxindol (p. 342).

Acide o-oxymandélique, masse sirupeuse, que l'on obtient par action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde salicylique et à partir de l'acide o-oxypénylgyoxylique; par action d'HCN sur le tétraacétate d'hélicine et saponification consécutive, on obtient un acide oxymandélique optiquement actif (C. 1902 II, 214); lactone o-oxymandélique, F. 49°, E. 237° (B. 14, 4317; 17, 974).
Acide p-méthoxymandélique, F. 93°, à partir de l'anisaldéhyde (B. 14, 1976).
Acide [2,5]-dioxymandélique, F. 143° (décomp.), réduction de l'acide hydroquinoneglyoxylique (C. 1907 II, 901).

Acide phénylchloracétique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClCO}_2\text{H}$, F. 78°, action de l'acide chlorhydrique concentré à 140° sur l'acide mandélique, de la potasse caustique sur le trichlorométhylphénylcarbinol (v. plus haut) (C. 1897 I, 1014) et enfin de l'eau sur le chlorure correspondant. Chlorure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClCOCl}$, E. 125°, action de PCl_5 sur l'acide mandélique (A. 279, 122).

Acide phénylbromacétique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCO}_2\text{H}$, F. 83°. L'éther éthylique, E. 143° (B. 24, 1877), se transforme, lorsqu'on le chauffe avec le cyanure de potassium, en éther diphenylsuccinique. Chlorure, E. 118°. Le nitrile, obtenu par action du brome sur le cyanure de benzyle, se transforme, par action de la chaleur, en stilbène; chauffé avec du cyanure de potassium, il fournit du stilbène ou du dicyanodibenzyle; chauffé avec la potasse alcoolique, il fournit l'acide stilbène-dicarbonique ou acide diphenylmaléique.

Éther phénylnitroacétique et phénylnitroacétonitrile; on les obtient sous forme de leurs sels de sodium $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOONa})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOONa})\text{CN}$ par action de nitrate d'éthyle et d'alcoolate de sodium sur l'éther phénylacétique et le cyanure de benzyle; les acides libres sont très instables et se saponifient sous l'influence de la soude caustique en donnant naissance au phénylnitrométhane sodé (p. 271); par réduction du phénylnitroacétonitrile sodé à l'aide de poudre de zinc, on obtient le cyanure d'isonitrosobenzyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{CN}$ (B. 35, 1755; 42, 1930).

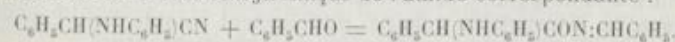
Acide phénylaminoacétique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$, F. 256°; il se décompose par distillation en CO_2 et benzylamine. Il se forme: 1. par action d'ammoniaque aqueuse sur l'acide phénylbromacétique (B. 41, 2002), 2. par action de l'acide sulfurique à l'ébullition sur son nitrile (B. 13, 383), 3. par réduction de l'oxime ou de la phénylhydrazone de l'acide benzoylformique (A. 227, 344). L'acide phénylaminoacétique peut être dédoublé en ses composants actifs, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} \pm 137,8^\circ$ à l'aide de l'acide d-campresulfonique ou par dédoublement du dérivé formylé, F. 180°, à l'aide de cinchonine ou de quinine. L'acide l. s'obtient également par fermentation partielle de l'acide racémique sous l'in-

fluence de la levure (B. 41, 1283, 2071). Éther méthylique, F. 32°. Amide double cyclique (v. t. I) $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \diagup CO-NH \\ \diagdown NH-CO \end{matrix} \cdot CH \cdot C_6H_5$, F. 274° (décomp.) (B. 24, 4149).

Nitrile, huile jaune se prenant peu à peu en une masse cristalline. Très instable. On l'obtient par action d'ammoniaque sur le nitrile mandélique.

Par action de méthylamine, d'aniline et de bases analogues sur l'acide phénylbromacétique, on obtient des acides phénylaminoacétiques alcoylés et phénylés (B. 45, 2031). Le chlorure de phénylbromacétyle fournit toute une série de di- et polypeptides tels que la phénylglycylglycine, la phénylglycylalanine, etc. (A. 340, 190).

Nitrile α -anilinophénylacétique $C_6H_5CH(NHC_6H_5)CN$, F. 83°; on l'obtient facilement par action de l'acide cyanhydrique sur la benzylidène-aniline (p. 286) ainsi que par action de l'aniline sur le nitrile mandélique; il se combine à la benzaldéhyde par action de la potasse alcoolique à l'ébullition en donnant naissance au dérivé *benzylidénique* de l'amide correspondante :



Ce dernier composé, très stable, s'obtient par suite également par action de cyanure de potassium sur un mélange de benzylidène-aniline et de benzaldéhyde (B. 31, 2699). **p-Diméthylaminophénylanilino-acétonitrile** $(CH_3)_2NC_6H_4CH(NHC_6H_5)CN$, F. 114° (B. 35, 33 2).

N-Uréthanophénylacétonitrile $C_6H_5CH(NHCO_2C_2H_5)CN$, F. 83°, condensation de l'uréthane avec le nitrile mandélique en présence de chlorure de zinc (B. 34, 370).

Nous citerons encore parmi les acides arylglycoliques l'acide **p-isopropylmandélique** qui se forme par action de l'acide cyanhydrique, puis de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde cuminique; on parvient à le dédoubler à l'aide de quinine en ses composants actifs (B. 26, R. 89).

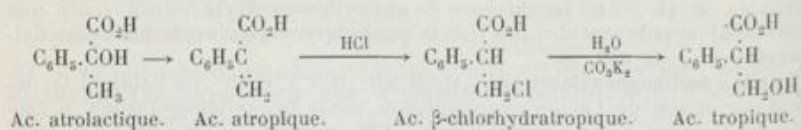
Acides phényloxypropioniques, acides phényllactiques. — La théorie permet de prévoir quatre isomères qui sont tous connus et renferment tous quatre un atome de carbone asymétrique :

| | | | |
|-------------------------------|------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| CO_2H | CO_2H | CO_2H | CO_2H |
| $C_6H_5 \cdot \dot{C}OH$ | $CHOH$ | $C_6H_5 \cdot \dot{C}H$ | CH_2 |
| $\dot{C}H_3$ | $C_6H_5 \cdot \dot{C}H_2$ | $\dot{C}H_2OH$ | $C_6H_5 \cdot \dot{C}HOH$ |
| Ac. α -phényllactique. | Ac. β -phényllactique. | Ac. α -phénylhydracrylique. | Ac. β -phénylhydracrylique. |
| Acide atrolactique. | | Acide tropique. | |

1. **Acide atrolactique, acide α -phényllactique** $C_6H_5O_3 + 1/2H_2O$; il fond hydraté à 68°, anhydre à 94°. Il se forme par action d'une solution de carbonate de soude à l'ébullition sur l'acide α -bromhydratropique, par action du permanganate de potasse sur l'acide hydratropique (p. 306), par action de l'acide chlorhydrique étendu à l'ébullition sur son nitrile, produit de fixation de l'acide cyanhydrique sur l'acétophénone (B. 14, 1980); son éther éthylique, E. 259°, s'obtient par action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'éther phénylglyoxylique (p. 41°) (C. 1902 II, 1359). L'acide se décompose par action de l'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition en acide atropique et eau. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique, l'acide atrolactique se transforme à la longue en **acides α -chloro- et α -bromhydratropiques**, F. 73° et 93° (A. 209, 3). **Acide α -aminohydratropique**, se sublime à 260° sans fondre (B. 14, 1981).

2. **Acide tropique, acide α -phénylhydracrylique**, connu sous une modification inactive, dédoublable et deux modifications actives.

L'acide tropique inactif, F. 117°, s'obtient à côté de tropine (v. ce nom) en chauffant l'atropine et l'hyoscyamine à 60° avec de l'eau de baryte (A. 138, 233; B. 13, 254). On l'a préparé synthétiquement à partir de l'acide atropique, produit de dédoublement de l'acide atrolactique : l'acide atropique soumis à l'action de l'acide chlorhydrique concentré se transforme en acide β -chlorhydratropique qui, par ébullition avec une solution de carbonate de potassium, donne lui-même naissance à l'acide tropique inactif.



Acides *d*- et *l*-tropiques, F. 128° et 123°; ils se séparent par cristallisation fractionnée de leurs sels de quinine et s'obtiennent par dédoublement de l'acide [*d* + *l*]-tropique. Le *d*-tropate de quinine, difficilement soluble dans l'alcool étendu, fond à 186°, le *l*-tropate de quinine fond à 178° (B. 22, 2591).

Acides β -chloro- et β -bromhydratropiques, F. 87° et 93°. Acide β -aminohydratropique, F. 119° (A. 209, 3).

3. Acide β -phényllactique, *acide benzylglycolique* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH(OH)CO}_2\text{H}$, F. 97°; on l'obtient par action de l'acide cyanhydrique, puis de l'acide chlorhydrique sur la phénylacétaldéhyde et par action de la chaleur sur l'acide benzyltartrique (p. 432). Chauffé avec l'acide sulfurique étendu, il se dédouble en phénylacétaldéhyde (p. 284) et acide formique.

Acide α -bromhydrocinnamique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHBr.CO}_2\text{H}$, F. 49°; il se forme par bromuration de l'acide benzylmalonique et élimination de CO_2 . Chlorure, E.₁₂ 133° (B. 39, 3999).

Phénylalanine, *acide β -phényl- α -aminopropionique* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)CO}_2\text{H}$; elle se sublime sans décomposition lorsqu'on la chauffe lentement; chauffée rapidement, elle fournit de la phényléthylamine et une amide double cyclique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \text{CO-NH} \\ \text{NH-CO} \end{array} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, F. 290° (A. 219, 188; 271, 169). Elle se trouve, à côté d'asparagine (v. t. I), sous sa forme gauche $[\alpha]_{20}^D - 35, 1^\circ$, dans les germes de *Lupinus luteus*; on l'obtient, d'autre part, par fermentation putride ou par dédoublement chimique de l'albumine, de la caséine, de la gélatine et on peut la séparer de ses mélanges par l'intermédiaire de la combinaison difficilement soluble qu'elle fournit avec l'acide phosphotungstique (C. 1902 II, 272). Sa modification inactive s'obtient synthétiquement par saponification chlorhydrique de son nitrile, produit d'action de l'ammoniac sur le nitrile de l'acide β -phényllactique; elle prend également naissance par réduction de l'acide α -aminocinnamique (B. 17, 1623) et de l'acide α -isonitroso- β -phénylpropionique (A. 271, 169), par dédoublement de l'éther phtalimidobenzylmalonique $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO})_2\text{NC(CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{R})_2$ (C. 1903 II, 33) et par action d'ammoniac sur l'acide α -bromhydrocinnamique. La phénylalanine inactive permet, par fermentation partielle sous l'influence de la levure ou par dédoublement de son dérivé formylé à l'aide de brucine, de passer aux *d*- et *l*-phénylalanines $[\alpha]_{20}^D \pm 35^\circ$ (A. 357, 2; C. 1908 I, 1632). **Benzoylphénylalanine**, F. 182°, réduction de l'acide benzoylaminocinnamique (A. 275, 15); on obtient de la même manière la **phénacétylphénylalanine** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH(NHCOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$, F. 126°, qui se forme également à l'aide d'une réaction caractéristique par action de

l'ammoniac sur l'acide phénylpyruvique (p. 425) (A. 307, 146). Éther éthylique, E.₁₀ 143° (C. 1901 I, 679).

Un grand nombre de di- et polypeptides qui renferment le complexe de la phénylalanine, par exemple la phénylalaninylglycine, la phénylalaninylphénylalanine, la leucylglycylphénylalanine etc... s'obtiennent par les méthodes décrites dans le tome I à partir de la phénylalanine active ou inactive ou bien à partir du chlorure d'acide α -bromohydrocinnamique (A. 354, 1; 357, 1).

Acides o- et p-nitrophényllactiques; ils prennent naissance par nitration de l'acide phényllactique. L'acide ortho fournit, par réduction, l'oxyhydrocarbostyryle $C_6H_4 \begin{matrix} (1)CH_2-CHOH \\ (2)NH-CO \end{matrix}$ (p. 342, 417), F. 197°; l'acide para dans les mêmes conditions conduit à l'acide p-aminophényllactique $NH_2[4]C_6H_4CH_2CH(OH)CO_2H$, F. 188° (décomp.).

Acide o-oxyphényllactique, acide salicyllactique $HO[2]C_6H_4CH_2CH(OH)CO_2H$, masse sirupeuse. Il se forme par action de l'amalgame de sodium sur l'acide o-oxyphénylpyruvique (p. 425) (B. 18, 1188). Son éther oxyde interne est l'acide

hydrocoumarilique $C_6H_4 \begin{matrix} (1)CH_2-CH.CO_2H \\ (2)O- \end{matrix}$, F. 118°, produit d'hydrogénation de l'acide coumarilique (A. 216, 166). **Acide p-oxyphényllactique**, F. 144°; il s'obtient par action d'un excès d'acide nitreux sur la p-aminophénylalanine (A. 219, 226).

Acide [2,4]-dioxyphényllactique, acide hydroquinonolactique, F. 87°, v. C. 1907 II, 901. **p-Iodophénylalanine**, F. 270° (décomp.), v. C. 1909 I, 70; B. 42, 3441.

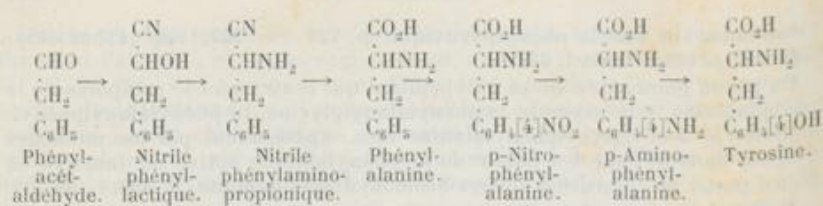
p-Nitrophénylalanine $NO_2[4]C_6H_4CH_2CH(NH_2)CO_2H$, se décompose à 240°. On l'obtient par nitration de la phénylalanine.

p-Aminophénylalanine $NH_2[4]C_6H_4CH_2CH(NH_2)CO_2H$; on l'obtient par réduction de la p-nitrophénylalanine et de l'acide p-nitrophényl- α -nitroacrylique.

Tyrosine, p-oxyphénylalanine $HO[4]C_6H_4CH_2\dot{C}H(NH_2)CO_2H$, F. 235°; $[\alpha]_D - 8,64^\circ$. La tyrosine se rencontre dans le foie, au cours de certaines maladies de cet organe, dans la rate, dans le pancréas et dans le fromage pourri (сыръсы). On le retire d'un grand nombre de substances d'origine animale, par exemple l'urine, les cheveux, les cornes, l'albumine, par action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique à l'ébullition, par fusion alcaline ou par fermentation putride à côté de leucine, d'asparagine, etc. Préparation, v. C. 1908 I, 1691. On l'obtient synthétiquement par action d'acide nitreux sur la quantité équimoléculaire de p-aminophénylalanine ainsi que par dédoublement de la benzoyltyrosine synthétique (v. plus loin).

Historique. La tyrosine a été découverte par Liebig en 1846 en fondant du fromage fraîchement préparé avec de la potasse caustique (A. 57, 127; 62; 269). La synthèse de la tyrosine à partir de la phénylacétaldéhyde a été réalisée en 1883 par E. Erlenmeyer sen. et Lipp (A. 219, 161).

Synthèse de la tyrosine: 1. La phénylacétaldéhyde (p. 284) fixe l'acide cyanhydrique en fournissant le nitrile phényllactique, qui, par action de l'ammoniaque, donne naissance au nitrile de la phénylalanine. Ce dernier, saponifié par l'acide chlorhydrique, conduit à la phénylalanine, puis par nitration à la p-nitrophénylalanine. Cette p-nitrophénylalanine se réduit en chlorhydrate de p-aminophénylalanine qui, par diazotation, conduit finalement à la tyrosine:



2. Une nouvelle synthèse de la tyrosine a été récemment indiquée par E. Erlenmeyer jun. : la *p*-oxybenzaldehyde se condense avec l'acide hippurique (p. 312) sous l'influence de l'acétate de sodium et de l'anhydride acétique en donnant naissance à un anhydride interne de l'acide *p*-oxy-*z*-benzoylaminocinnamique $\text{HO}C_6H_4\text{CH}:\text{C}(\text{NHCO}C_6H_5)\text{COOH}$, qui, par réduction à l'aide d'amalgame de sodium, fournit la benzoyltyrosine $\text{HO}C_6H_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{NHCO}C_6H_5)\text{COOH}$, F. 192°. Ce dernier composé est un racémique et se dédouble par l'intermédiaire de ses sels de brucine et de cinchonine en *l*- et *d*-benzoyltyrosines, F. 162°. La *l*-benzoyltyrosine, saponifiée par l'acide chlorhydrique à 10 p. 100, donne un produit identique à la *l*-tyrosine naturelle; la *d*-benzoyltyrosine fournit la *d*-tyrosine $[\alpha]_D^{20} = + 8,64^\circ$; la [*d*+*l*]-benzoyltyrosine conduit à la [*d*+*l*]-tyrosine, composé identique au produit obtenu dans la synthèse précédente à partir de la *p*-aminophénylalanine (A. 307, 138; B. 32, 3638).

Propriétés physiques et chimiques. La tyrosine se dissout dans 150 parties d'eau bouillante et cristallise en fines aiguilles soyeuses; elle est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Par ébullition de sa solution aqueuse avec le nitrate mercurique, il se forme un précipité jaune qui, additionné d'acide nitrique fumant dilué d'une grande quantité d'eau, se colore à l'ébullition en rouge foncé (réaction de Willon). La tyrosine, comme tous les aminoacides, se combine aux acides et aux bases en donnant des sels correspondants. Chauffée à 270°, elle se décompose en CO₂ et oxyphényléthylamine $C_6H_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Fondue avec la potasse caustique, elle se décompose en acide paraoxybenzoïque, NH₃ et acide acétique; par fermentation putride, elle donne naissance à l'acide *p*-hydrocoumarique (p. 370), par action de l'acide nitreux à l'acide *p*-oxyphényllactique (A. 219, 226).

Un grand nombre de di- et polypeptides (v. t. I) s'obtiennent synthétiquement par combinaison de la tyrosine active ou inactive avec d'autres aminoacides (B. 41, 2840, 2860). On a pu, d'autre part, par hydrolyse de la fibroïne de la soie sous l'influence de l'acide chlorhydrique, isoler un dipeptide renfermant le complexe de la tyrosine, la glycylytyrosine et un tétrapeptide (?) à partir de deux molécules de glycine, une molécule de *d*-alanine et une molécule de *l*-tyrosine (B. 40, 3544).

La [3,5]-**diiodotyrosine** inactive $\text{OH}[\text{I}]_2[3,5]C_6H_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$, F. 213°, qui a été tout d'abord extraite du corail *Gorgonia Carolinii* (C. 1896 I, 864) existe, fait remarquable, à l'état naturel; elle doit être, par suite, considérée comme l'acide *iodogorgonique*. On l'obtient synthétiquement par ioduration de la tyrosine en solution alcaline (C. 1905 I, 1388). Polypeptides obtenus à partir de la 3,5-diiodo-*l*-tyrosine, v. B. 41, 1237.

4. **Acide β-phénylhydracrylique**, acide phényllactique ordinaire $C_6H_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, F. 93°; on l'obtient par action de l'eau à l'ébullition sur l'acide β-bromohydrocinnamique (A. 195, 138), par condensation de l'éther bromacétique avec la benzaldéhyde en présence de zinc (C. 1909 I, 847), enfin par réduction de l'éther benzoylacétique et de l'acide α-chloro-β-phénylhydracrylique

produit de fixation de ClOH sur l'acide cinnamique à l'aide d'amalgame de sodium. Chauffé avec l'acide sulfurique étendu, il se décompose déjà à 190°, de la même manière que les β -oxyacides acycliques, en eau et acide cinnamique en fournissant une petite quantité de styrolène. Par action des hydracides concentrés, il se transforme en acides hydrocinnamiques β -halogénés (v. plus loin).

Les acides α - et β -alcoyl- β -phénylhydracryliques s'obtiennent par condensation des éthers α -bromacétiques en présence de zinc avec la benzaldéhyde et les α -cétones aromatiques :

Acide α -méthyl- β -phényléthylénolactique $C_6H_5CH(OH)CH(CH_3)COOH$, F. 95°.

Acide α -diméthyl- β -p-tolyléthylénolactique, F. 112°. **Acide α -isopropylphényléthylénolactique**, F. 107° (C. 1898 I, 668, 884; 1900 II, 533; 1902 I, 1293; 1903 II, 566; B. 40, 1589; 41, 5).

Acides o-, m-, p-nitro-phényllactiques ou *-hydracryliques* $NO_2C_6H_4.CH(OH).CH_2CO_2H$, F. 126°, 105°, 132°; on les obtient par action de carbonate de soude sur les trois acides nitro- β -bromohydrocinnamiques (v. plus loin); lorsqu'on opère à froid, il se forme simultanément dans cette réaction les lactones

o-, m-, p-nitro-phényllactiques, -hydracryliques $\begin{matrix} O-CO \\ | \\ NO_2C_6H_4.CH.CH_2 \end{matrix}$ F. 124°, 98°, 92°, qui appartiennent au groupe peu connu des β -lactones (comp. p. 418) (B. 47, 595, 1659).

L'acide o-nitrophényllactique s'obtient par oxydation à l'aide d'oxyde d'argent de l'aldéhyde o-nitrophényllactique (p. 404) (B. 16, 2206). Par action de l'acide sulfurique à 190°, il se transforme en acide o-nitrocinnamique. Sa lactone se décompose, par action de l'eau à l'ébullition, en CO_2 et o-nitrostyrolène. La réduction de l'acide o-nitrophénylhydracrylique conduit au β -oxyhydrocarbostyrile (p. 342, 415).

Acides β -chloro-, β -bromo-, β -iodohydrocinnamiques $C_6H_5.CHX.CH_2CO_2H$, F. 126°, 137° et 120°; on les obtient par fixation des hydracides en milieu aqueux ou acétique sur l'acide cinnamique (B. 11, 1221) et à partir de l'acide β -phénylhydracrylique (v. plus haut). Par action de l'eau à chaud ou à l'ébullition, les acides libres se décomposent en hydracide et acide cinnamique; par neutralisation à l'aide des carbonates alcalins, ils se dédoublent déjà à froid en hydracide, CO_2 et styrolène $C_6H_5.CH:CH_2$.

Acides o-, m-, p-nitro- β -bromohydrocinnamiques $NO_2C_6H_4.CHBr.CH_2CO_2H$; ils prennent naissance par fixation d'acide bromhydrique en milieu acétique sur les trois acides nitrocinnamiques (B. 47, 596, 1494); v. également lactones nitrophényllactiques (v. plus haut).

Acide β -hydroxylaminohydrocinnamique $C_6H_5CH(NHOH).CH_2COOH$. F. 166° (décomp.); on l'obtient par fixation de l'hydroxylamine libre sur l'acide cinnamique. Par oxydation à l'aide de nitrate d'argent ammoniacal, il se transforme en γ -phénylisoxazolone (v. ce nom); par action de l'acide nitreux, il fournit la N-oxyl- γ -phénylisoxazolidone (B. 39, 3515). Par réduction, il donne naissance à l'acide β -aminohydrocinnamique :

Acide β -aminohydrocinnamique $C_6H_5CH(NH_2).CH_2COOH$, F. 221° (v. ci-dessus); il fournit, par action d'acide nitreux, l'acide β -phénylhydracrylique (B. 38, 2316).

Acide γ -phényl- α -aminobutyrique $C_6H_5CH_2.CH_2CH(NH_2)COOH$, F. 295°, réduction de l'oxime de l'acide benzylpyruvique (B. 39, 1478).

Phényl- γ - et δ -oxyacides. Parmi les acides phénoxybutyriques, les γ -oxyacides sont seuls connus et se transforment facilement en lactones.

Acide γ -phényl- γ -oxybutyrique $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2CO_2H$, F. 75°; il se décompose lentement déjà à 65-70° en eau et lactone correspondante, F. 37°, E. 306°.

On l'obtient à partir de l'acide β -benzoylpropionique (p. 428) (B. 15, 889) et à partir de l'acide phénylbromobutyrique. Sa lactone se forme par action de l'acide sulfurique étendu à l'ébullition sur l'acide phénylisocrotonique et l'acide phénylparaconique (A. 228, 178; B. 29, B. 14; 33, 3519). Relations de la

m-tolylbutyrolactone $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ avec le cannabinoïde, résine toxique extraite du chanvre indien, *Cannabis indica*, v. C. 1899 I, 118.

Acide α -phényl- γ -oxyvalérique, stable uniquement sous forme de lactone liquide (B. 17, 73).

γ -Phényl- γ -valérolactone, E. 169°, action du bromure de phénylmagnésium sur l'éther lévulique (C. 1902 II, 1359).

Acide δ -phényl- γ -oxyvalérique, F. 101°, lactone, F. 33° (A. 268, 94).

Acide β -benzyl- γ -oxyvalérique, F. 75°, lactone, F. 85° (A. 254, 215), à partir de l'acide benzylidénélévulique.

Acide α -benzyl- δ -oxyvalérique (B. 24, 2447).

B. Phényldioxyacides. — Ces acides s'obtiennent généralement par oxydation permanganique des acides aromatiques à chaîne latérale non saturée (A. 268, 44; 283, 338). Les deux acides phénylglycériques que la théorie permet de prévoir sont connus :

Acide atroglycérique, *acide α -phénylglycérique* $\text{CH}_2\text{OH.C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, F. 146°; on l'obtient par action des alcalis en excès à l'ébullition sur l'acide α,β -dibromhydratropique et par action d'acide cyanhydrique, puis d'acide chlorhydrique sur le benzoylcarbinol (p. 404) (B. 16, 1292). Il se dédouble par action de la chaleur en CO_2 et phénylacétaldéhyde.

Acide dibromhydratropique $\text{CH}_2\text{Br.C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br.CO}_2\text{H}$, F. 115°, action du brome sur l'acide atropique. Il se décompose par action de l'eau à l'ébullition en acétophénone, CO_2 et HBr.

Acide stycérique, *acide β -phénylglycérique* $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CHOH.CHOH.CO}_2\text{H}$; cet acide renferme deux atomes de carbone asymétriques et existe, par suite, sous plusieurs modifications. Une des modifications, F. 121°, s'obtient par saponification, à l'aide de potasse alcoolique, de son éther éthylique dibenzoylé $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$, F. 109°, produit de condensation du dibromure de l'éther cinnamique avec le benzoate d'argent; par saponification de l'éther dibenzoylé à l'aide de potasse caustique, on obtient un acide, F. 141° (décomp.) peu soluble dans l'éther, qui se forme également par oxydation permanganique de l'acide cinnamique; par benzoylation ménagée de l'éther éthylique de cet acide, on obtient un dérivé dibenzoylé fondant à 85°, tandis que si l'on effectue la benzoylation à température plus élevée, il se produit une isomérisation en éther fondant à 109°. On obtient simultanément les deux acides en faisant agir les alcalis sur l'acide phényl- α -chlorolactique, avec formation intermédiaire d'acide phénylglycidique (p. 420). L'acide F. 121° est un racémique et se dédouble, par l'intermédiaire de son sel de strychnine, en ses deux isomères optiques: acides *d*- et *l*-stycériques, F. 167°, $[\alpha]_D = +31,08^\circ$ et $-30,23^\circ$, tandis que l'acide, F. 141°, n'a pu jusqu'à présent être dédoublé (B. 30, 1600). On a pu déterminer la configuration spatiale des deux acides en s'appuyant sur ce fait que l'oxydation permanganique de l'acide cinnamique trans (fumérique) conduit à l'acide F. 141°, tandis que l'acide cis (maléique) (p. 456) donne, dans les mêmes conditions, naissance à l'acide F. 121° (B. 41, 2414) (comp. t. I, acides tartriques). Chauffés au-dessus de leur point de fusion, les acides se dédoublent en CO_2 et phénylacétaldéhyde. Par action de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique concentré ou de l'anhydride acétique à chaud, il se forme, par élimination

d'eau, de l'acide phénylpyruvique (B. 43, 1032). Par action d'acide bromhydrique, l'acide F. 121° se transforme en un acide phényl- β -bromo- α -oxypropionique F. 157°, tandis que l'acide F. 141° fournit un bromoxyacide F. 165°.

OCH(C₆H₅)₂O
Ether benzylidènephénylglycérique C₆H₅CH—CH.CO₂C₆H₅; on l'obtient

sous deux formes stéréoisomères, F. 104° et 61°, par action de l'éther diazoacétique sur la benzaldéhyde. Les acides benzylidène-phénylglycériques obtenus par saponification de ces éthers, F. 132° et 156°, se dédoublent, par action de l'acide acétique, en benzaldéhyde et acides phénylglycériques, F. 121° et 141°. Ce dernier, agité avec de la benzaldéhyde et de l'acide sulfurique 50 p. 100, régénère l'acide benzylidènephénylglycérique, F. 156° (B. 43, 1024).

Acide p-nitrophénylglycérique, F. 167°; on l'obtient à partir de l'acide p-nitrophénylglycidique. **Acide o-aminophénylglycérique**, F. 218°.

Acide β -phényl- α -chlorhydracrylique C₆H₅.CH(OH).CHCl.CO₂H+H₂O, F. 56°; anhydre: F. 86°, action d'acide hypochloreux sur l'acide cinnamique. L'amalgame de sodium le transforme en acide phényllactique, les alcalis en acide phénylglycidique et acide phénylglycérique, l'acide chlorhydrique fumant en acide phényldichloropropionique (B. 22, 3140).

Acide β -phényl- α -bromhydracrylique C₆H₅.CH(OH).CHBr.CO₂H+H₂O, anhydre: F. 125°; on l'obtient par action de l'eau à l'ébullition sur l'acide phényldibromopropionique (B. 13, 310). Il se dédouble, à l'aide de cinchonine, en ses deux isomères actifs (B. 24, 2831; 32, 2375).

Acide β -phényl- α -iodhydracrylique C₆H₅.CH(OH).CHI.CO₂H, F. 137° (décomp.); il se forme par action d'une solution aqueuse de chlorure d'iode sur l'acide cinnamique (B. 19, 2464). **Acide o- et p- β -nitrophényl- α -chlorhydracrylique**, F. 119° et 165°. Le dérivé ortho, traité par l'amalgame de sodium, fournit de l'indol (B. 13, 2261; 19, 2646).

Acide β -phényl- α -aminohydracrylique, phénylsérine C₆H₅.CH(OH).CH(NH₂).CO₂H+H₂O, décomposition 194°; on l'obtient, à côté d'un acide stéréoisomère plus soluble par action des acides sur son dérivé benzylidénique, produit de condensation de la benzaldéhyde avec le glycofolle à l'aide de soude caustique (A. 307, 84).

Acide β -phényl- β -aminolactique, phényllysérine C₆H₅.CH(NH₂).CH(OH).CO₂H, F. 241° (décomp.), isomère du précédent; il prend naissance par fixation d'NH₃ à froid sur le phénylglycidate de sodium tandis qu'on obtient à chaud un acide stéréoisomère (?), F. 221° (B. 39, 791).

Acide β -phényl- β -chloro- α -oxypropionique C₆H₅.CHCl.CH(OH).CO₂H, F. 141° et **acide phényl- β -bromo- α -oxypropionique** (v. plus haut); ils se forment par action des hydracides fumants sur l'acide phénylglycérique (B. 16, 1290). **Acides o- et p-nitrophényl- β -chlorolactiques**, F. 125° et 167°, action de l'acide chlorhydrique fumant sur les acides glycidiques correspondants (B. 19, 2646). **Acide o-nitrophényl- β -bromolactique**, F. 135° (B. 17, 221).

Dichlorure d'acide cinnamique, acide α,β -dichlorohydrocinnamique C₆H₅.CHCl.CHCl.CO₂H, F. 163°; on l'obtient par action de chlore en milieu sulfocarbonique sur l'acide cinnamique et par action d'acide chlorhydrique fumant sur l'acide phényl- α -chlorolactique (B. 14, 1867).

Dichlorure d'acide allocinnamique, huile visqueuse dédoublable à l'aide de strychnine en deux isomères optiquement actifs (B. 27, 2041).

Dibromure d'acide cinnamique, acide α,β -dibromohydrocinnamique, F. 195°; il se décompose, par action de l'eau à l'ébullition, en CO₂, phénylacétaldéhyde, acide cinnamique et acide phényl- α -bromolactique; il se dédouble à l'aide de strychnine en deux composants optiquement actifs (B. 26, 1664). Ether méthylique, F. 117°; éther éthylique, F. 76° (B. 22, 1181; C. 1903 II, 115).

Dibromure d'acide allocinnamique, F. 91-93°, dédoublable, à l'aide de cinchonine, en deux isomères optiquement actifs (B. 27, 2039). Ether méthylique, F. 53°.

Acides o- et p-nitro- α,β -dibromohydrocinnamiques, F. 180° et 217°. Ethers éthyliques o- et p-, F. 71° et 110° (A. 212, 151).

Dibromure d'acide o-méthoxycinnamique, F. 170°; **dibromure d'acide pipéronylique**, F. 156°; l'atome de brome voisin du noyau benzénique de ces dibromures est, comme dans le cas des pseudophénols halogénés et des dibromures des phénols éthyléniques, doué d'une activité remarquable (B. 39, 27; 40; 2174).

Acide phénylglycidique $C_6H_5\text{CH(O)CH}_2\text{CO}_2H$, F. 84° (B. 43, 1035); on l'obtient par action des alcalis sur les acides α - et β -chlorophényllactiques ainsi que par condensation de la benzaldéhyde avec l'éther chloracétique à l'aide d'éthylate ou d'amidure de sodium. L'acide phénylglycidique se décompose facilement en CO_2 et phénylacétaldéhyde; sous l'influence de l'eau à l'ébullition, il se forme en outre de l'acide phénylglycérique (p. 418). L'acide chlorhydrique concentré à chaud transforme partiellement l'acide phénylglycidique en acide phénylpyruvique isomère (p. 420) (B. 33, 3001). Les acides phénylglycidiques actifs s'obtiennent sous forme de leurs sels de sodium à partir des acides phényl- α -bromolactiques actifs.

Les éthers phénylglycidiques homologues ont été obtenus en plus grand nombre par condensation des aldéhydes et des cétones aromatiques avec les éthers chloracétique ou chloropropionique sous l'influence de l'éthylate de sodium ou de l'amidure de sodium (C. 1905 I, 346; 1906 I, 669; B. 38, 699). Les acides libres obtenus par saponification de ces éthers se décomposent de la même façon que l'acide phénylglycidique lui-même, en CO_2 et aldéhydes ou cétones (p. 281, 294). **Ethers β -méthyl- et éthylphénylglycidiques**, E. 12, 148° et 149°. **Ether α -méthylphénylglycidique**, E. 18, 153°.

Acide o-nitrophénylglycidique $NO_2[C_6H_4]CH(O)CH_2CO_2H + H_2O$, F. 94°; anhydre, F. 125°, action de la potasse alcoolique sur l'acide o-nitro-phénylchlorolactique et de l'hypochlorite de sodium sur la cétone o-nitrophényllactique (A. 284, 135); il se décompose sous l'action de la chaleur en CO_2 et indigo. Par action de l'eau à l'ébullition, il donne naissance à l'antranile et à l'aldéhyde anthranique (p. 408) (B. 19, 2649).

γ -Phényl- α -oxybutyrolactone $C_6H_5CH_2CH_2CH(OH)COO$, F. 125°, réduction de l'acide benzoylpyruvique à l'aide d'amalgame de sodium; elle se transpose, par action de l'acide chlorhydrique étendu à l'ébullition, en acide β -benzoylpropionique (p. 428) (B. 35, 3767).

C. Phényltrioxyacides. — **Acide γ -phényltrioxybutyrique** $C_6H_5[CH(OH)]_3CO_2H$; cet acide se transforme facilement en lactone, F. 116°, qui, par réduction, fournit le phényltétrose (p. 404). L'acide γ -phényltrioxybutyrique s'obtient à partir du dibromure de la cyanhydrine de l'aldéhyde cinnamique (B. 25, 2356; A. 319, 206).

7. Acides aldéhydes, phénylaldéhydoacides, acides phénylaldéhydo-paraffinocarbons.

Comme on l'a vu à plusieurs reprises à propos des cétoles non saturés, des acides alcools non saturés et des acides cétones alcools acycliques (v. t. I), la condensation de l'acétone, de l'éther acétique, de l'éther acétylacétique et d'autres composés avec l'éther formique en présence d'éthylate de sodium

conduit à des combinaisons oxyméthyléniques. Ces combinaisons, par suite de leurs propriétés aldéhydiques, avaient été à l'origine considérées comme de véritables aldéhydes: leur caractère acide a plus récemment conduit à les envisager comme des combinaisons *oxyméthyléniques*. La formation de deux éthers isomères par condensation de l'éther phénylacétique avec l'éther formique en présence d'éthylate de sodium est particulièrement intéressante. Ces deux éthers donnent naissance, par action de la phénylhydrazine, aux mêmes combinaisons. L'un des éthers est liquide, l'autre est solide. Les deux isomères, particulièrement à l'état dissous, se transforment facilement l'un dans l'autre. La forme liquide fournit des dérivés métalliques: elle se distingue de la forme solide en ce qu'elle se colore en bleu violet sous l'influence du perchlorure de fer et qu'elle réagit plus facilement avec l'isocyanate de phényle. On admet que la forme liquide correspond à la forme *énolique*, la forme solide à la forme *aldéhydique* de l'éther formylphénylacétique (W. Wislicenus, A. 312, 34; comp. également B. 39, 203).

Oxyméthylène-phénylacétate d'éthyle $\text{CH}(\text{OH})\text{:C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{:CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, liquide E. 144°, le perchlorure de fer le colore en bleu violet; son dérivé sodé fournit, par action du chlorure de benzoyle, un α -benzoate liquide labile $\text{CH}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{:CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, qui se transforme, par distillation, en un β -benzoate stable, isomère *géométrique*, F. 88°. **Ether méthylique**, F. 41°.

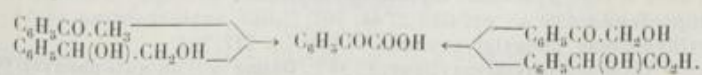
Phénylformylacétate d'éthyle $\text{CHO}\text{:CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{:CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; il fond à 70° (v. C. 1900 I, 1098; A. 312, 37) en se transformant en éther liquide isomère. **Ether méthylique**, F. 73° (C. 1900 I, 122).

8. Acides cétones, phénylcétoacides, acides phénylcétoparaffinecarboniques.

On peut classer les acides cétones aromatiques de la même manière que les acides cétones acycliques en acides cétones α -, β -, γ - et diviser chaque groupe en sous-groupes suivant que le groupement CO est fixé directement ou non sur le noyau benzénique.

Acides cétones α , phényl- α -cétoacides. Ils prennent naissance par oxydation 1. des cétones, 2. des glycols, 3. des cétones alcools, 4. des acides alcools et synthétiquement, 5. par saponification des nitriles d'acides cétoniques à l'aide d'acide chlorhydrique concentré à froid, 6. par condensation des éthers chloroxaliques avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium (B. 20, 2045; C. 1898 I, 26, 42).

Acide phénylglyoxylique, acide benzoylformique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\text{:CO}_2\text{H}$, F. 65°, isomère des acides aldéhydes phtaliques; on l'obtient par oxydation de l'acétophénone à l'aide de ferricyanure de potassium (B. 20, 389) et par oxydation nitrique du phénylglycol, du benzoylcarbinol et de l'acide mandélique:



Claisen l'a préparé pour la première fois synthétiquement par saponification de son nitrile le cyanure de benzoyle, obtenu par action du chlorure de benzoyle sur le cyanure de mercure ou d'argent. Son éther éthy-

lique se forme par condensation de l'éther chloroxalique avec le mercure-diphényle, ou avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

L'acide phénylglyoxylique est très soluble dans l'eau. Il se décompose par distillation en CO et acide benzoïque et, dans une faible proportion, en CO₂ et benzaldéhyde; chauffé avec l'aniline, il se dédouble en CO₂ et benzyldène-aniline (p. 286); cette réaction à laquelle donnent lieu les acides phénylglyoxyliques substitués dans le noyau peut être utilisée pour la préparation des aldéhydes. Par addition de benzène renfermant de petites quantités de thiophène et en présence d'acide sulfurique concentré, l'acide phénylglyoxylique se colore en rouge foncé puis en bleu violet; tous les dérivés de cet acide donnent lieu à une réaction analogue; il en est de même de l'*isatine* (v. plus loin).

L'acide phénylglyoxylique, acide cétonique, se combine au bisulfite de soude et à l'acide cyanhydrique (v. acide phényltartrique). L'amalgame de sodium le réduit en acide mandélique, l'acide iodhydrique en acide phénylacétique. Par action d'H₂S, il donne naissance au composé S[CH(C₆H₅)COOH]₂ que les alcalis transforment en acide thiophénylacétique C₆H₅.CH(SH)COOH, huile (C. 1903 II, 1271).

Éther méthylique, E. 247°. Éther éthylique, E. 257°. α-Amide, F. 90°. Hydrate de β-amide C₆H₅.CO.CONH₂+H₂O, F. 64°. γ-Amide, F. 134° (B. 12, 633; 20, 397). Anilide, F. 63°, action de PCl₅ sur la γ-benzile-monoxime (v. ce nom).

Cyanure de benzoyle C₆H₅.CO.CN, F. 32°, E. 207°; on l'obtient par distillation du chlorure de benzoyle avec le cyanure de mercure, ainsi qu'à côté de son dimère (v. plus loin) par action du chlorure de benzoyle sur une solution étherée d'HCN en présence de pyridine (B. 31, 1023), enfin par action du chlorure d'acétyle sur l'isonitrosoacétophénone (p. 407) (B. 20, 2196). Par action de sodium en milieu étheré absolu, il se transforme en cyanure de bisbenzoyle (C₆H₅NO)₂, F. 95° (B. 41, 1893). Les alcalis dédoublent le cyanure de benzoyle en acide benzoïque et cyanure de potassium; l'acide chlorhydrique concentré le transforme en acide benzoylformique. Cyanure de benzoyle trimère (C₆H₅NO)₃, aiguilles jaunes, F. 194°, action du bromure de benzoyle sur le cyanure d'argent (B. 40, 1653).

Chlorisonitrosoacétophénone, chlorure d'acide benzoylformoximique C₆H₅.CO.C(:NOH)Cl, F. 131°, chloruration de l'isonitrosoacétophénone (p. 407) (B. 26, R. 313). **Formazyphénylcétone** C₆H₅.COC(N:NC₆H₅):NNHC₆H₅, F. 142°, condensation de l'acide benzoylacétique ou de la benzoylacétone avec le diazobenzène; elle se dédouble, par réduction, en aniline et benzoylamidrazone C₆H₅CO(NH₂):NNHC₆H₅, F. 152° (J. pr. Ch. [2] 65, 139).

Anile du cyanure de benzoyle C₆H₅C(:NC₆H₅)CN, F. 72°, oxydation du phénylanilino-acétonitrile (p. 413) par le permanganate en milieu acétique. L'anile du cyanure de p-diméthylaminobenzoyle, F. 121°, s'obtient d'une manière analogue (B. 35, 3569).

Acide phénylhydraziméthylèncarbonique C₆H₅C($\begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix}$)CO₂H. Le sel d'hydrazine fond à 119°. **Hydrazone diphénylglyoxylique** N₂[:C(C₆H₅)COOH]₂. L'éther diéthylique fond à 138° (J. pr. Ch. [2] 44, 567).

Phénylhydrazone phénylglyoxylique F. 153° (A. 227, 341).

Oxime(β) ou syn-phénylglyoxylique, F. 147°. **Oxime(α)**, ou anti-phénylglyoxylique, **acide isonitrosophénylacétique** C₆H₅.C(:NOH).CO₂H, F. 128° (B. 24, 42). Éther méthylique, F. 138°. Éther diméthylique, F. 56° (B. 16, 519). **Oxime du cyanure de benzoyle**, cyanure d'isonitrosobenzyle C₆H₅.C(:NOH)CN, F. 129°; on l'obtient par action de nitrite d'amyle sur le cyanure de benzyle en présence d'éthylate

de sodium, par action d'une solution de carbonate de soude à l'ébullition sur la phénylglyoxime (p. 407) ou, directement, par action de l'hydroxylamine et des alcalis sur l'*o*-dibromacétophénone (B. 24, 3304; J. pr. Ch. [2] 66, 333).

Acides benzoylformiques substitués. — Acides *o*- et *p*-bromobenzoylformiques, F. 93-103° et 108° (B. 25, 3298; 28, 259).

Acide *o*-nitrophénylglyoxylique $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO.CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, F. 47°; anhydre, F. 122°. Amide, F. 199°. Nitrile, F. 54° (B. 23, 1577). Sous l'action de l'eau, l'oxime se dédouble en CO_2 et *o*-nitrobenzonnitrile; par action des alcalis à l'ébullition, elle se transforme en acide salicylique (B. 26, 1252). Il fournit deux phénylhydrazones isomères (B. 23, 2080). **Acide *m*-nitrophénylglyoxylique**, F. 77°. Amide, F. 151°. Nitrile, F. 230° (143 mm.) (B. 14, 1186). **Cyanure de *p*-nitrobenzoyle**, F. 116°, dédoublement du cyanure d'isonitroso-*p*-nitrobenzyle (J. pr. Ch. [2] 66, 333).

Acide *o*-aminobenzoylformique, acide isatique; il se forme par réduction de l'acide *o*-nitrobenzoylformique à l'aide de sulfate ferreux et de soude caustique et par action des alcalis sur l'isatine. Séparé de son sel de plomb par H_2S , on l'obtient, par évaporation de sa solution sous pression réduite à basse température, sous forme d'une poudre blanche. Par action de la chaleur sur sa solution, il se transforme en lactame ou lactime, c'est-à-dire en isatine :

Isatine, lactame isatique $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{[1]CO.CO} \\ \text{[2]NH} \end{matrix}$ ou lactime isatique

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{N} \end{matrix} \text{C.OH (?)}$, F. 201°; l'isatine a été obtenue pour la première fois par oxydation de l'indigo et cristallise en prismes rouge orangé. Elle se dissout dans les alcalis caustiques en donnant des sels. La solution, violette au début, vire rapidement au jaune par suite de la formation de sels de l'acide isatique. L'isatine jouit des propriétés générales des cétones.

Ses autres modes de formation et ses dérivés seront étudiés ultérieurement en même temps que les dérivés de l'hydro-indol. On désigne sous le nom de pseudo- ou ψ -dérivés, les dérivés isatiques que l'on peut rattacher à la forme lactame, c'est-à-dire ceux dans lesquels le nouveau groupement introduit se trouve fixé à l'azote; au contraire, on fait dériver les dérivés isatiques vrais de la forme lactime parce que l'isatine libre semble répondre à la formule d'une lactime.

Acide acétylisatique $\text{CH}_3\text{CO.NH[2]C}_6\text{H}_4\text{CO.CO}_2\text{H}$, F. 160°; il se forme à partir de l'acétyl- ψ -isatine (v. ce nom) par action des alcalis, puis des acides. **Acide benzoylisatique**, F. 188°, oxydation permanganique de la benzoyltétrahydroquinoléine (B. 24, 772).

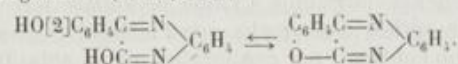
Acétylisatine $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{[1]CO.CO} \\ \text{[2]N} \end{matrix} \text{COCH}_3$, F. 144°. Benzoylisatine, F. 206°.

Acide anthroxanique $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{[1]C-CO}_2\text{H} \\ \text{[2]N} \end{matrix} > \text{O}$, F. 190°; on l'obtient, à côté d'autres produits, par oxydation de l'acide isatique à l'aide d'acide oxysulfurique ainsi que par réduction de l'acide *o*-nitrophénylglyoxylique à l'aide d'étain et d'acide acétique avec formation intermédiaire de l'acide *o*-hydroxylaminophénylglyoxylique (B. 43, 122) (comp. modes de formation analogues de l'anthranile, p. 333). On l'obtient en outre en chauffant le nitrile *o*-nitrosomandélique

avec l'acide chlorhydrique (B. 39, 2344) ainsi que par oxydation permanganique de l'aldéhyde anthroxanique (p. 408) (B. 16, 2222). Par action de l'eau à 150°, il se dédouble partiellement en CO₂ et anthranile (J. pr. Ch. [2], 81, 254).

Ether p-diméthylaminophényl-glyoxylique (CH₃)₂N.C₆H₄.CO.CO₂C₂H₅, F. 187°, condensation de la diméthylaniline avec l'éther oxalique ou le chlorure d'éthoxalyle en présence de AlCl₃ (B. 10, 2081; C. 1907 II, 310); le chlorure correspondant s'obtient par condensation de la diméthylaniline avec le chlorure d'oxalyle; sous l'influence de la chaleur, il se dédouble en CO et chlorure de p-diméthylaminobenzoyle (B. 42, 3486). L'acide p-aminophényl-glyoxylique et ses dérivés N-alcoylés se forment également par oxydation des acides aminophényl-tartroniques correspondants (p. 432) (C. 1904 I, 237, 239).

Acide o-oxyphényl-glyoxylique HO[2]C₆H₄.COCO₂H, F. 57°; on l'obtient à partir de l'acide isatique par l'intermédiaire de son diazosulfate; l'acide se condense avec l'o-phénylenediamine en fournissant l'o-oxyphényl-oxyquinoline qui se transforme en lactone, la coumarophénazine, d'où l'on peut inversement la régénérer (B. 34, 2294):



Acide o-acétoxyphényl-glyoxylique, F. 101-106° (1 molécule d'H₂O); on le prépare à partir de son nitrile, F. 111°, produit d'action du cyanure d'argent sur le chlorure d'acide acétylsalicylique (A. 368, 80). La lactone correspondant à l'isatine est la coumaranedione:

Coumaranedione C₆H₄ $\begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ CO, tables prismatiques jaunes, F. 134°, E₁₇ 142°

(B. 45, 154, 162). Isonitrosocoumaranone C₆H₄ $\begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ C:NOH, F. 172° (décomp.);

on l'obtient par transposition de l'*α*-nitrocoumarine (v. ce nom) sous l'influence de l'éthylate de sodium (B. 35, 1640, 4346). Le p-diméthylamino-anile de la

coumaranedione C₆H₄ $\begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ C:NC₆H₄N(CH₃)₂, F. 185°, prend naissance par con-

densation de la coumaranone (v. ce nom) avec la p-nitrosodiméthylaniline. Par action d'HCl, ces deux dernières combinaisons se dédoublent respectivement en hydroxylamine ou p-aminodiméthylaniline et acide o-oxyphényl-glyoxylique (B. 44, 124).

Thionaphtènequinone C₆H₄ $\begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{S} \end{array}$ CO, prismes jaunes (alcool), F. 121°, E. 247°;

on l'obtient par dédoublement à l'aide de SO₂H₂ étendu de l'anile correspondant, produit de transformation du dibromothio-indoxyle C₆H₄ $\begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{S} \end{array}$ CBr₂

ainsi que par dédoublement, à l'aide de SO₂H₂ étendu, de l'isonitrosothio-indoxyle C₆H₄ $\begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{S} \end{array}$ C:NOH, F. 172°. La thionaphtènequinone se dissout dans

les alcalis avec formation des sels de l'acide thiophénol-o-glyoxylique qui, à l'état libre, se retransforme facilement en anhydride (B. 41, 227).

Acide p-méthoxyphényl-glyoxylique, F. 89°, **acide vératroycarbonique** (CH₃O)[3,4]C₆H₃CO.CO₂H, F. 138° et **acide pipéronoylcarbonique** (CH₃O)₂[3,4]C₆H₃CO.CO₂H, F. 148°; ils s'obtiennent par oxydation de l'anéthol, de l'éther méthylique de l'isoeugénol et de l'isosafrol (B. 24, 3488). Les nitriles des deux premiers acides, F. 64° et 117°, prennent respectivement naissance par action d'acide cyanhydrique en présence de pyridine sur les chlorures d'anisyle et de

vératroyle (B. 42, 188). **Acide [2,5]-dioxypénylgyoxylique**, F. 141°; on l'obtient par oxydation de l'acide *o*-oxyphénylgyoxylique à l'aide de persulfate de potassium en solution alcaline (C. 1907 II, 904).

Acides phénylgyoxyliques homologues. De l'acide *m*-tolylgyoxylique dérive la **méthylisatine** $\text{CH}_3\text{[5]C}_6\text{H}_4\text{[1]CO.CO[2]NH}$, F. 184°, que l'on obtient par action de l'acide chlorhydrique à l'ébullition sur la *p*-méthylisatine-*p*-tolylimide, F. 259°, produit d'action de l'acide dichloracétique sur la *p*-toluidine (B. 16, 2262; 18, 198).

| | |
|---|----------------------------------|
| Acide <i>p</i>-tolylgyoxylique , | F. 96° (B. 14, 1750; 20, 2049). |
| Acide (<i>p</i>-)[2,5]-xylylgyoxylique , | » 75° (C. 1898 I, 42). |
| Acide (<i>m</i>-)[2,4]-xylylgyoxylique , | » 83° (J. pr. Ch. [2], 41, 485). |
| Acide (<i>o</i>-)[2,3]-xylylgyoxylique , | » 92° (B. 20, 1766). |
| Acide mésitylgyoxylique , | » 112-116° } (B. 24, R. 741). |
| Acide [2,4,5]-pseudocumylgyoxylique , | » 75° } |

Acides [2,3,4,6]- et [2,3,5,6]-tétraméthylphénylgyoxyliques (B. 19, 233; 20, 3099). **Acide cymylgyoxylique** (C. 1898 I, 42).

Acide phénylpyruvique $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.CO.CO}_2\text{H}$, fond à 154° en perdant CO_2 . On l'obtient par action des alcalis caustiques ou de l'acide chlorhydrique à l'ébullition sur l'acide α -benzoylaminocinnamique (A. 275, 8), par action de SO_2H_2 étendu à l'ébullition sur l'éther phényloxalacétique ou par transposition de l'acide phénylgyoxylique (p. 420) (A. 271, 163). Par action d'ammoniaque, il se transforme en acide α -phénacétylaminohydrocinnamique ou phénacétylphénylalanine (p. 414). Par oxydation à l'aide d'eau oxygénée en solution alcaline, il se décompose intégralement en CO_2 et acide phénylacétique (C. 1904 I, 194). Il se combine à la benzaldéhyde en présence d'HCl concentré en fournissant la β , γ -diphényl- α -cétobutyrolactone (v. ce nom) (A. 333, 460).

Acide *o*-oxyphénylpyruvique $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_2\text{.CO.CO}_2\text{H}$; on l'obtient, de la même manière que l'acide phénylpyruvique, par action de la soude caustique sur l'acide α -benzoylamino-*o*-oxycinnamique. Sous l'influence des acides à l'ébullition, il se transforme en lactone, l' α -oxohydrocoumarine $\text{C}_6\text{H}_4\text{[1]CH}_2\text{CO[2]O-CO}$ (?), F. 152° (B. 18, 1187).

Acides phénylpyruviques nitrés. On les prépare synthétiquement par condensation de l'éther oxalique avec les *o*- et *p*-nitrotoluènes à l'aide d'éthylate de sodium :

Acide *o*-nitrophénylpyruvique $\text{NO}_2\text{[2]C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COCOOH}$, F. 121°; il se transforme par réduction en acide *N*-oxyindolcarbonique puis en acide α -indolcarbonique

$\text{C}_6\text{H}_4\text{[NH]CH[COOH]}$ (v. ce nom). **Acide *p*-nitrophénylpyruvique**, F. 194°; acides *o*,*p*- et *o*,*m*-méthylnitrophénylpyruviques, F. 145° et 193° (B. 30, 1030; 31, 387).

Acide benzylpyruvique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCOOH} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$, F. 47°; on l'obtient par transposition à l'aide de soude caustique de l'acide α -oxyphénylcrotonique, tandis que l'acide chlorhydrique, conduit à l'acide benzoylpropionique isomère (p. 428); l'acide benzylpyruvique se forme, en outre, par dédoublement de l'éther benzoyloxalacétique (p. 434) (A. 299, 28; B. 31, 3134).

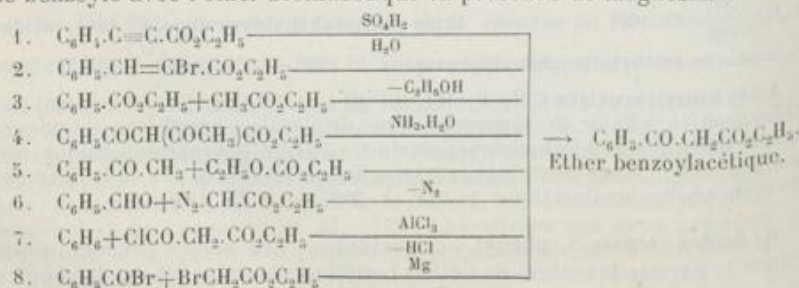
B. Acides cétones β , phényl- β -cétoacides. — Ces acides prennent naissance 1. par condensation de l'éther benzoïque avec les éthers des acides

monobasiques acycliques (réaction analogue à celle qui donne naissance à l'éther acétylacétique), ou bien de l'acétophénone avec les éthers de l'acide carbonique par élimination d'alcool sous l'influence de l'éthylate de sodium (v. plus loin éther benzoylacétique); 2. par introduction dans la molécule de l'éther acétylacétique de restes aryles à l'aide des dérivés chlorés, par exemple du chlorure de benzyle (v. plus loin éther benzoylacétique); 3. par fixation des aldéhydes aromatiques sur l'éther diazoacétique (v. plus loin éther benzoylacétique); 4. par condensation des chlorures-éthers des acides maloniques avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium (C. 1905 II, 30); 5. par action des chlorure ou bromure de benzoyle sur les éthers-sels α -halogénés en présence de magnésium (A. 347, 71); 6. par hydratation des éthers phénylpropioniques (p. 467).

Ces acides se combinent à l'hydroxylamine en fournissant des anhydrides d'oximes, lactoximes ou isoxazolones; ils se combinent à l'hydrazine et à la phénylhydrazine en donnant des anhydrides hydraziniques, lactazames ou pyrazolones.

Acide benzoylacétique $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H$; il fond à 103° en se décomposant en CO_2 et acétophénone et donne lieu au même dédoublement sous l'influence des acides étendus à l'ébullition. On l'obtient par saponification de son éther éthylique à l'aide de potasse caustique à température ordinaire. Le perchlorure de fer le colore en violet rouge.

Éther benzoylacétique $C_6H_5.CO.CH_2.COOC_2H_5$, E. 11 148° . *Modes de formation*: 1. Il a été obtenu pour la première fois par dissolution de l'éther phénylpropionique dans l'acide sulfurique et précipitation par l'eau (B. 47, 66). 2. Action de l'acide sulfurique sur l'éther α -bromocinnamique (B. 49, 1392). 3. On l'obtient surtout facilement par condensation de l'éther benzoïque avec l'éther acétique sous l'influence de l'éthylate de sodium sec ou du sodium métallique (B. 20, 653, 2179) ou 4. par dédoublement, sous l'influence de l'ammoniaque, de l'éther benzoylacétylacétique (p. 430) obtenu par condensation de l'éther acétylacétique sodé avec le chlorure de benzoyle (A. 291, 70). 5. Il se forme en petite quantité par condensation de l'acétophénone avec l'éther carbonique en présence d'éthylate de sodium. 6. Condensation de la benzaldéhyde avec l'éther diazoacétique (B. 18, 2373). 7. Condensation du benzène avec le chlorure éther malonique en présence de chlorure d'aluminium. 8. Condensation du bromure de benzoyle avec l'éther bromacétique en présence de magnésium.



L'éther benzoylacétique est entraînable par la vapeur d'eau sans décomposition (A. 282, 155); il possède une odeur analogue à celle de l'éther acétylacétique. Il se combine : 1. à NH_3 , en fournissant un produit d'addition analogue à l'aldéhydate d'ammoniaque; aux amines, en fournissant, par élimination d'eau, des imines telles que l'éther β -méthyliminohydrocinnamique $\text{C}_9\text{H}_9\text{C}(\text{NCH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (B. 29, 105); 2. à l'hydrazine en conduisant à la 3-phénylpyrazolone; il fournit 3. avec la phénylhydrazine la diphenylpyrazolone, 4. avec l'hydroxylamine la phénylisoxazolone, 5. avec l'urée, le phényluracile; 6. avec la guanidine, on obtient l'imino-phényluracile; 7. avec l'acide nitreux, l'oxime correspondant; 8. avec le chlorure de diazobenzène, la phénylhydrazone de l'éther benzoylgiyoxylique (p. 429); 9. avec PCl_5 , le chlorure d'acide β -chlorocinnamique. Son dérivé sodé, traité par l'iode, fournit l'éther dibenzoylsuccinique, par les alcoylhalogènes, des éthers benzoylacétiques homologues (C. 1910 I, 637); les atomes d'hydrogène du groupement CH_2 sont, en outre, progressivement substituables par les radicaux acides. L'éther benzoylacétique se condense avec l'éther orthoformique en conduisant à l'éther β -éthoxycinnamique (p. 472). Le diméthylacétal de l'éther benzoylacétique $\text{C}_9\text{H}_9\text{C}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, E. 16 147°, s'obtient par action d'une solution alcoolique de méthylate de sodium sur le phénylpropionate de méthyle à 125° (C. 1903 II, 664); diéthylacétal, E. 12 153°, v. C. 1904 I, 659.

Amide, F. 112° (A. 266, 332). Anilide, F. 107° (A. 245, 374).

Benzoylacétonitrile, ω -cyanacétophénone $\text{C}_9\text{H}_7\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CN}$, F. 80°; on l'obtient par action de l'eau à l'ébullition sur l'éther benzoylcyanacétique (p. 433), par action du chlorhydrate d'hydroxylamine et de la soude caustique sur l'oxyméthylène-acétophénone sodée (B. 24, 133), par action de l'acide chlorhydrique sur le nitrile iminobenzoylacétique ou cyanure d'iminobenzoylméthyle ainsi que par transposition du phénylisoxazol (v. ce nom) sous l'influence des alcalis (B. 35, 3671).

Nitrile iminobenzoylacétique, benzoacétodinitrile $\text{C}_9\text{H}_7\text{C}(\text{NH})\text{CH}_2\text{CN}$, F. 86°; il se forme par action de sodium sur une solution étherée sèche de benzonitrile et d'acétonitrile (B. 22, B. 327). Par action du chlorhydrate d'hydroxylamine, le groupement iminé est substitué par le groupement oximiné qui se fixe sur le groupement CN et on obtient la **phénylisoxazolone-imide**

$\text{O.N:C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH})$, F. 111° (B. 26, B. 272). La phénylhydrazine donne lieu à une réaction analogue (v. J. pr. Ch. [2] 58, 129).

Acide p-nitrobenzoylacétique; on l'obtient par action de SO_3H_2 sur l'éther nitrophénylpropionique (B. 17, 326); il fond à 135° en se décomposant en CO_2 et p-nitroacétophénone; l'éther de l'acide o-nitrophénylpropionique se transforme facilement en *ether isatogénique* isomère. Les éthers o-, m- et p-nitrobenzoylacétiques, o- liquide, m-, F. 79° et p-, F. 75°, s'obtiennent le plus facilement par dédoublement des éthers o-, m- et p-nitrobenzoylacétiques (B. 35, 931, 933; C. 1904 I, 724).

Ether α -méthylbenzoylacétique, E. 225 226°; il fournit par action de l'acide nitreux l' α -isonitrosopropiophénone (B. 21, 2119). **Ethers α -éthyl- et -diéthylbenzoylacétique**, E. 90 210° et E. 120 223°. **Ether allylbenzoylacétique**, E. 100 220°. **Acide**

benzoyltriméthylénecarbonique $\text{C}_9\text{H}_7\text{COC} \left(\begin{array}{c} \text{C} \text{H}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \text{H}_2 \end{array} \right) \text{COOH}$, F. 148°; il se décompose

à haute température en CO_2 et benzoyltriméthylène (p. 296) (B. 16, 2128, 2136).

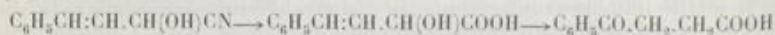
Ether α -phénylacétylacétique $\text{C}_9\text{H}_7\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$, E. 11 146°; on le prépare par saponification de son nitrile $\text{C}_9\text{H}_7\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{CN}$, F. 90°, produit de condensation du cyanure de benzyle et de l'éther acétique sous l'influence de l'éthylate de sodium (B. 31, 3160); on obtient d'une manière analogue l'éther

propionylphénylacétique $C_6H_5CH(COCH_2CH_3)CO_2C_2H_5$, F. 135° et le cyanure de propionylbenzyle, F. 70° (B. 36, 2242).

Ether α -[2,5]-dinitrophényl- et éther [2,4,6]-trinitrophénylacétylacétique, F. 94° et 98°; on les obtient par action de l'éther acétylacétique sodé sur le [2-5]-dinitrobromobenzène et le [2,4,6]-trinitrochlorobenzène (p. 83). (A. 220, 131; B. 22, 390; 23, 2720).

Ether benzylacétylacétique $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \begin{matrix} \diagup CO_2C_2H_5 \\ \diagdown CO \cdot CH_3 \end{matrix}$, E. 276°; il se forme par action du chlorure de benzyle sur l'éther acétylacétique sodé (A. 204, 179) et donne naissance, par dédoublement cétonique, à la benzylacétone (B. 15, 1875) (p. 297), par dédoublement acide à l'acide phénylpropionique (p. 306). Réduction électrolytique de l'éther benzylacétylacétique, v. B. 40, 3312.

C. Acides cétones γ et δ , phényl- γ - et δ -cétoacides. — Acide β benzoylpropionique $C_6H_5CO \cdot CH_2CH_2CO_2H$, F. 116°; on l'obtient: 1. par condensation du benzène avec l'anhydride succinique en présence de chlorure d'aluminium (B. 20, 1376; comp. A. 312, 110); 2. par condensation de la benzaldéhyde avec l'acide malique ou l'acide fumarique à l'aide de pipéridine à 150-160° (C. 1903 I, 769); 3. par réduction de l'acide β -benzoylacrylique (p. 474); 4. à partir de l'acide benzoylisuccinique (p. 434) par perte de CO_2 ; 5. par dédoublement acide de l'éther phénaclbenzoylacétique; 6. par action de l'acide chlorhydrique étendu à l'ébullition sur le produit d'addition cyanhydrique de l'aldéhyde cinnamique; par saponification ménagée à froid, il se forme tout d'abord de l'acide phényloxyacrotonique qui se transpose sous l'influence de l'acide chlorhydrique à l'ébullition en acide β -benzoylpropionique (B. 29, 2582; A. 299, 23):



Enfin 7. l'acide benzoylpropionique s'obtient également par isomérisation de la γ -phényl- α -oxybutyrolactone (p. 418) (B. 36, 2529).

L'acide benzoylpropionique perd une molécule d'eau en conduisant à la phényl- Δ^2 -croto lactone $C_6H_5C:CH \cdot CH_2COO$, F. 91°; on obtient à partir du dibromure de la cyanhydrine de l'aldéhyde cinnamique la phényl- Δ^4 -croto lactone, composé huileux $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH \cdot COO$ qui s'isomérise très facilement en Δ^2 -lactone; ces deux lactones sont dédoublées, par action de l'acide chlorhydrique, en acide benzoylpropionique, mais se comportent différemment vis-à-vis du permanganate de potassium sous l'influence duquel, en effet, la Δ^4 -lactone fournit la phényltrioxybutyrolactone (p. 420) tandis que la Δ^2 -lactone donne naissance, par combinaison de deux molécules, à une dilactone (A. 319, 196).

L'acide β -benzoylpropionique se transforme par réduction en γ -phénylbutyrolactone et, par action de P_2S_5 , en phényloxythiophène (B. 19, 353) (v. acide lévulique, l. I). Il fournit deux oximes isomères, F. 129° et 92° (B. 25, 1932).

Acide α -méthyl- β -benzoylpropionique $C_6H_5COCH_2CH(CH_3)COOH$, F. 136°; on l'obtient par condensation du benzène avec l'anhydride pyrotartrique sous l'influence du chlorure d'aluminium (C. 1900 II, 172).

Acide γ -benzoylbutyrique $C_6H_5COCH_2CH_2CH_2COOH$, F. 126°; il se forme par condensation du benzène avec le chlorure de glutaryle en présence de chlorure d'aluminium (C. 1900 II, 172), ainsi que par dédoublement cétonique de l'éther α -benzoylglutarique (p. 434) (B. 31, 2001).

Acide α -phényllévulique $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CH_2CO \cdot CH_3 \end{matrix}$, F. 126°, dédoublement de

l'acide phénylacétylsuccinique (B. 17, 72; 18, 790). **Acide β -benzylévulique** $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH_2CO_2H \\ \diagdown CO \cdot CH_3 \end{matrix}$, F. 98°, à partir de l'acide β -benzylidèneévulique (A. 254, 202), v. lactone benzylidène-angélique. **Acide β -phényl- γ -acétylbutyrique** $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH_2CO_2H \\ \diagdown CH_2COCH_3 \end{matrix}$, F. 83°, action des alcalis ou des acides sur la phényldihydrorésorcine (B. 26, 2057; A. 294, 322); par condensation de son éther sous l'influence de l'alcoolate de sodium, il régénère inversement de la phényldihydrorésorcine.

9. Phényl-oxycétoacides, acides phényloxycétoparaffinecarboniques. —

Acide benzoylglycolique $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH)CO_2H$, F. 125° (B. 16, 2133).

Ethers α -acidylphénylglycoliques, par exemple *p*-tolylacétylglycolate de méthyle $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(COCH_3) \cdot CO_2CH_3$, E. 13 190° et *p*-diméthylaminophénylacétylglycolate de méthyle $(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot C(OH)(COCH_3) \cdot CO_2CH_3$, F. 81°, etc... on les obtient par condensation des carbures benzéniques et des amines phénoliques avec les éthers α, β -dicétobutyriques (C. 1909 I, 1795). Ils se transforment facilement par dédoublement en aldéhydes aromatiques correspondantes (p. 284).

Nitrile acétoxyphénylpyruvique $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot CO \cdot CN$, F. 52,5°, E. 10 150°; on l'obtient en chauffant le chlorure d'acide acétylmandélique avec le cyanure d'argent (A. 368, 77). L'acide $C_6H_5 \cdot CH(NHC_6H_5) \cdot C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOH \\ \diagdown N:CHC_6H_5 \end{matrix}$, F. 194°, doit

être considéré comme un dérivé de l'acide phényloxypyruvique; le nitrile du premier de ces acides s'obtient par condensation du nitrile phénylanilinoacétique avec la benzaldéhyde en présence de cyanure de potassium (B. 29, 1732; 31, 2701).

Acide γ -phényl- γ -céto- α -oxybutyrique $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, F. 125°; il se forme à partir de son trichlorure, la chloralacétophénone $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_2$, F. 76° (B. 25, 537).

Aux acides phénylcéto-oxybutyriques isomères de position se rattachent les produits de bromuration de l'éther phénylacétylacétique et de l'éther α -propionylphénylacétique (v. plus haut): éther α -bromophénylacétylacétique $CH_3 \cdot CO \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, éther α -propionylphénylbromacétique $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, éther γ -bromophénylacétylacétique $CH_2Br \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$ et éther γ -bromopropionylphénylacétique $CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$. Les deux premiers de ces éthers se dédoublent, par distillation à la vapeur d'eau, en oxyde de carbone, HBr et éther atropique ou éther β -méthylatropique (p. 461); les deux derniers conduisent, par action de l'eau à chaud, aux lac-

tones correspondantes: acide α -phényltétronique $CH_2 \cdot C(OH) : C(C_6H_5) \cdot COO$,

F. 254° et acide α -phényl- γ -méthyltétronique $CH_3 \cdot CH \cdot C(OH) : C(C_6H_5) \cdot COO$, F. 178°

(B. 39, 3929). **Acide γ -phényltétronique** $C_6H_5 \cdot CH \cdot C(OH) : CH \cdot COO$, F. 128°; on l'obtient par saponification du produit de condensation du chlorure d'acide acétylmandélique avec l'éther malonique sodé avec élimination de CO_2 (A. 368, 63).

10. Phényl-dicétoacides, acides phényldicétoparaffinecarboniques. —

Acide benzoylglyoxylique $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$; l'éther éthylique, huile jaune orangé, E. 13 150-153°, s'obtient en dirigeant un courant de N_2O_3 dans un

mélange d'éther benzoylacétique (p. 426) et d'anhydride acétique. Il se combine facilement à l'eau et aux alcools en fournissant des hydrates ou des alcoolates incolores (C. 1907 II, 233). Son α -oxime et son α -phénylhydrazone s'obtiennent par action de l'acide nitreux (B. 16, 2133) et du chlorure de diazobenzène (B. 21, 2120) sur l'éther benzoylacétique : **éther benzoylisonitrosoacétique** $C_6H_5.CO.C(NOH)CO_2C_2H_5$, F. 121°. **Ether benzoyl- α -phénylhydrazone-glyoxylique** $C_6H_5.CO.C(N.NHC_6H_5)CO_2C_2H_5$, F. 65°; l'éther benzoylaminoacétique qui se forme par réduction de l'éther benzoylisonitrosoacétique conduit, par diazotation, au diazoanhydride de l'éther benzoylacétique $\begin{matrix} C_6H_5 & C.O \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & CO_2RC.N \end{matrix} N$ (B. 36, 3612).

Acide quinisatique, acide o-aminobenzoyl-glyoxylique $NH_2[C_6H_4.CO.CO.CO_2H]$, oxydation du β,γ -dioxycarbostyryle par le perchlorure de fer; il se transforme à 120° en lactame correspondant : **quinisatine** $C_6H_4 \begin{matrix} (1)CO.CO \\ (2)NH.CO \end{matrix}$; F. 255-260° (B. 17, 985).

Acide benzoylpyruvique, acide acétophénone-oxalique $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CO_2H$, F. 157°; on l'obtient à partir de son éther éthylique, F. 43°, produit de condensation de l'acétophénone avec l'éther oxalique (B. 21, 1131). La solution alcoolique de l'éther est colorée en rouge sang par le perchlorure de fer. Chloralide benzoylpyruvique (v. B. 31, 1306).

Ethers benzoylpyruviques substitués dans le noyau, v. B. 34, 2477; 36, 2695.

Ether benzoylacétylacétique $C_6H_5.CO.CH \begin{matrix} \leftarrow CO_2C_2H_5 \\ \leftarrow COCH_3 \end{matrix}$; on l'obtient par condensation du chlorure de benzoyle avec l'éther acétylacétique sodé. Il se dédouble en benzoylacétone et éther benzoylacétique (p. 426). **Ethers o-, m- et p-nitrobenzoylacétylacétiques** (v. A. 221, 323; B. 35, 931, 933).

Acide acétophénone-acétylacétique $C_6H_5.CO.CH_2.CH \begin{matrix} \leftarrow CO_2H \\ \leftarrow COCH_3 \end{matrix}$; il fond à 130-140° en se décomposant en CO_2 et acétophénone-acétone (p. 409). Son éther éthylique se forme par condensation de l' α -bromacétophénone (p. 405) avec l'éther acétylacétique sodé (B. 16, 2866). L'éther éthylique fournit facilement, comme l'acétophénone elle-même, un dérivé furfuranique. Par action de la potasse alcoolique, il se transforme en γ -phényl- α -acétylcrotolactone (p. 420).

Acide δ -phénacyllévulique $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.COCH_2.CH_2.COOH$, F. 116°; on l'obtient par dédoublement de la *furfuralacétophénone* $(C_6H_5O)CH:CHCO_2C_6H_5$ (v. ce nom); il fournit, par action de l'ammoniac, l'acide phénylpyrrolpropionique (B. 34, 1263).

11. Phényldiacides, acides phénylparaffinedicarboniques. — On peut classer les acides phénylparaffinedicarboniques comme les acides bibasiques saturés acycliques en acides maloniques, succiniques, etc...

Acides phénylmaloniques. **Acide phénylmalonique** $C_6H_5.CH(CO_2H)_2$; il fond à 152° en se dédoublant en CO_2 et acide phénylacétique. Son éther, E. 13, 171°, s'obtient par dédoublement oxycarboné de l'éther phényloxalacétique (B. 27, 1091). **Ether dinitrophénylmalonique** $(NO_2)_2.C_6H_3.CH(CO_2C_2H_5)_2$, F. 54°; on l'obtient par action du bromodinitrobenzène sur l'éther malonique sodé (B. 21, 2472; 22, 1232; 23, R. 460; 26, R. 10).

Acide [2,4,6]-trinitrophénylmalonique, acide picrylmalonique $(NO_2)_3.C_6H_2.CH(COOH)_2$, F. 164°; son éther existe sous deux modifications, F. 58° et 64° (B. 28, 3066; 29, R. 997; C. 1899 II, 25). Les sels des éthers dinitro- et trinitrophénylmaloniques sont colorés en brun rouge intense et répondent vraisem-

blablement à la structure quinonique (B. 42, 2126). **Éther bromothymoquinone-malonique** $[C_6O_2Br(C_6H_7)(CH_3)]CH(CO_2C_2H_5)_2$, F. 78°; il fournit avec les métaux des sels bleus (B. 34, 1558).

Acide phénylcyanacétique $C_6H_5CH(CN).COOH$, F. 92°; son éther éthylique, E. 275°, s'obtient par condensation du carbonate d'éthyle avec le cyanure de benzyle en présence de Na. L'amide, F. 147°, fournit par action de PCl_5 le **nitrile phénylmalonique** $C_6H_5CH(CN)_2$, F. 69°, E. 153° (C. 1904 II, 953).

Acide benzylmalonique, *acide β-phénylisosuccinique* $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H)_2$, F. 117°; on l'obtient à partir de son éther, qui se forme lui-même par action du chlorure de benzyle sur l'éther malonique sodé, par réduction de l'acide benzylidénemalonique (p. 474) (A. 218, 139), enfin par *dédoublément oxycarboné* de l'éther benzyloxalacétique (p. 434).

Ethers o- et p-nitrobenzylmaloniques (B. 20, 434); l'acide ortho se condense sous l'action de la soude caustique en acide N-oxy-α-indolcarbonique (B. 29, 639). **Acide méthylbenzylmalonique** (A. 204, 177).

Éther β-phényléthylmalonique $C_6H_5(CH_2)_2CH.CH(COOC_2H_5)_2$, E. 230°; on l'obtient par fixation de CH_3MgI sur l'éther benzylidénemalonique. L'acide fond à 144° en se décomposant en CO_2 et acide β-phénylbutyrique (C. 1905 II, 1023).

Acides phénylsucciniques. Acide phénylsuccinique $C_6H_5.CH.CO_2H$, F. 167°;



on l'obtient par action du cyanure de potassium sur l'ω-chlorostyrène $C_6H_5CH:CHCl$ ainsi que sur l'éther benzylidénemalonique (A. 293, 338), par *dédoublément* de l'éther phénylacétylsuccinique (p. 434), de l'acide phényléthane-tricarbonique (p. 434) et de l'acide hydrocornéularique (acide α,β-diphényllévilique). Anhydride, deux modifications, F. 53° et 150° (M. 24, 413; C. 1907 I, 720). Chlorure, E. 151°. Éther diméthylque, F. 58°, E. 161°.

Ethers acides. Par *éthérification partielle* de l'acide phénylsuccinique ainsi que par fixation d'alcool méthylique sur l'anhydride, on obtient un mélange d'environ 75 p. 100 de **succinate β-monométhylque** $C_6H_5CH(CO_2H).CH_2CO_2CH_3$, F. 92° et environ 25 p. 100 de **succinate α-monométhylque** $C_6H_5CH(CO_2CH_3).CH_2CO_2H$, F. 103°. On obtient l'éther acide α-méthylque à l'état pur, par saponification partielle de l'éther neutre; l'éther acide β-méthylque s'obtient par saponification du groupement CN du β-phényl-β-cyanopropionate de méthyle $C_6H_5CH(CN).CH_2CO_2CH_3$, F. 55°. La constitution de ces deux éthers acides isomères résulte de la propriété dont jouissent les chlorures-éthers qui en dérivent par action de PCl_5 de se condenser avec le benzène en présence de $AlCl_3$ en se transformant, le premier en éther désylacétique (v. ce nom), le deuxième en éther phénylphénacétylacétique (v. ce nom) (A. 354, 117).

Acide phényl-β-succinamique $C_6H_5CH(COOH).CH_2CONH_2$, F. 145°; il se forme par fixation de NH_3 sur l'anhydride; l'acide **phényl-α-succinamique** isomère $C_6H_5CH(CONH_2).CH_2COOH$, F. 159°, s'obtient à partir de l'acide β-phényl-β-cyanopropionique (v. plus haut). **Acide o-oxyphénylsuccinique**, F. 150° (décomp.), action du cyanure de potassium sur la coumarine (A. 293, 366).

Acides phénylméthylsucciniques $C_6H_5.CH.CO_2H$; on les obtient sous deux modifications: F. 170° et 192° (B. 24, 4876).

Acide benzylsuccinique $C_6H_5.CH_2.CH.CO_2H$, F. 161°; on l'obtient à partir du produit d'action du chlorure de benzyle sur les éthers éthane-tri- ou -tétra-

carboniques (B. 17, 449) ainsi que par réduction de l'acide phénylitaconique (B. 23, R. 237). Anhydride, F. 102°.

Acide phényléthylsuccinique $C_6H_5CH_2CH_2CH(COOH)CH_2COOH$, F. 136°; il se forme par réduction de l'acide styrylsuccinique (p. 476) et par action du cyanure de potassium sur l'acide hydrocinnamylidénemalonique (p. 475).

Acides phénylglutariques. **Acide α -phénylglutarique** $C_6H_5CH(COOH)CH_2CH_2COOH$, F. 83°; on l'obtient par dédoublement des éthers $C_6H_5CH(COOR)CH_2CH(COCH_3)COOR$ ou $C_6H_5C(COOR)_2CH_2CH_2COOR$; il se transforme facilement en anhydride, F. 95° (B. 34, 4175).

Acide β -phénylglutarique $C_6H_5CH(CH_2COOH)_2$, F. 142°; dédoublement de l'éther β -phénylpropane-22,1-tri- ou -tétracarbonique, produit de condensation de l'éther cinnamique ou de l'éther benzylidénemalonique avec l'éther malonique sous l'influence de l'éthylate de sodium. Par nitration, il donne naissance à un mélange d'acides o-, m- et p-nitrophénylglutariques, F. 205°, 204° et 240°; l'acide o-nitré fournit, par réduction à l'aide de $SnCl_2$ et d'acide chlorhydrique, l'acide hydrocarbostyryle- γ -acétique $C_6H_4\begin{matrix} (1)CH(CH_2COOH)CH_2 \\ [2]NH-CO \end{matrix}$.

F. 183° (B. 40, 1586). Les acides β -phénylglutariques homologues et substitués s'obtiennent facilement à partir des produits de condensation des aldéhydes substitués avec l'éther malonique en présence d'éthylate de sodium (A. 360, 344). **Acide β -phényl- α -méthylglutarique**, F. 125°, à partir du produit de fixation de l'éther méthylmalonique sur l'éther benzylidénemalonique.

12. Phényloxydiacides, acides phényloxyparaffinedicarboniques.

La condensation des carbures benzéniques, des amines phénoliques et des phénols avec les éthers mésoxaliques ou l'alloxane (v. t. I) sous l'influence de SO_3H_2 concentré constitue une méthode générale de préparation de ces acides (C. 1909 I, 1560). Ils se dédoublent facilement, par oxydation, en acides phénylglyoxyliques correspondants et aldéhydes aromatiques (p. 281 et C. 1910 I, 25).

Phényltartronate de méthyle $C_6H_5C(OH)(CO_2CH_3)_2$, F. 67°, E. 11 165°; p-tolytartronate de méthyle, F. 72°; p-méthoxy- et p-diméthylamino-phényltartronate de méthyle, F. 118° et 115°.

Ether trinitrophényltartronique $(NO_2)_3C_6H_2C(OH)(CO_2C_2H_5)_2$, F. 117°; on l'obtient par oxydation de l'éther trinitrophénylmalonique (v. plus haut) à l'aide d'acide nitrique (C. 1899 II, 25).

Acide benzyltartronique $C_6H_5CH_2C(OH)(CO_2H)_2$; il fond à 143° en se décomposant en CO_2 et acide β -phényllactique (p. 414). Il se forme par saponification à l'aide de KOH de l'éther benzylchloromalonique, produit d'action du chlorure de benzyle sur l'éther chloromalonique sodé (A. 209, 243). **Ethers α -anilino-, phénylhydrazinobenzylmaloniques**, etc.; on les obtient par fixation des bases correspondantes sur l'éther benzylidénemalonique (B. 28, 1451; 29, 813).

Acide β -méthoxybenzylmalonique $C_6H_5CH(OCH_3)CH(CO_2H)_2$; il fond à 115° en se décomposant en alcool méthylique et acide benzylidène-malonique à partir duquel on obtient l'éther correspondant, l'éther β -méthoxybenzylmalonique par fixation de méthylate de sodium (B. 27, 289).

Acides phénylmaliques. **Acide α -phényl- α -oxysuccinique** $C_6H_5C(OH)CO_2H$, F. 187°; il se forme par action du brome, en présence de phosphore et d'eau, sur l'acide phénylsuccinique.

Acide α -phényl- β -oxysuccinique $C_6H_5 \cdot CH \cdot CO_2H$
 $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ CH(OH) \cdot CO_2H \end{array}$, F. 150-160°; action
 d'acide cyanhydrique, puis d'acide chlorhydrique sur l'éther phénylformyl-
 acétique (B. 23, R. 573).

Acide benzylmalique $C_6H_5CH_2 \cdot CHCO_2H$
 $\begin{array}{c} C_6H_5CH_2 \cdot CHCO_2H \\ | \\ CH(OH)CO_2H \end{array}$, F. 155°, saponification, à l'aide
 de potasse caustique, du produit de condensation de l'acide benzylmalonique
 avec le chloral (B. 38, 2737).

Acide phénylitamalique; on l'obtient sous forme de son *acide lactonique*,

l'acide phénylparaconique $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \begin{array}{l} \diagup CO_2H \\ \diagdown CH_2 \\ | \\ O-CO \end{array}$, F. 109°, en chauffant l'aldéhyde

benzoïque avec le succinate de sodium et l'anhydride acétique (A. 256, 63);
 l'acide phénylparaconique se forme, d'autre part, par réduction de l'acide
 phénylbromoparaconique obtenu à partir de l'acide phénylaticonique (p. 476)
 à côté d'un stéréoisomère: l'**acide isophénylparaconique**, F. 168° (B. 33, 1294;
 A. 330, 292). Par action des alcalis à l'ébullition sur l'acide phénylparaconique,
 il se forme des sels de l'acide phénylitamalique qui, en solution, se
 dissocient en régénérant l'acide phénylparaconique. L'acide phénylparaconique,
 aussi bien que l'acide isophénylparaconique, se dédouble à l'aide de
 strychnine en ses composants optiquement actifs (A. 321, 127; 330, 292).
 L'acide phénylparaconique se décompose par distillation en CO_2 , phénylbutyrolactone
 (p. 447) et acide phénylisocrotonique (p. 459) qui donne ultérieurement
 naissance à l' *α -naphтол* (v. ce nom). Par action de sodium ou d'éthylate
 de sodium sur l'éther phénylparaconique, on obtient l'acide phénylitaconique
 (p. 476). L'acide iodhydrique le réduit en acide benzylsuccinique et
 acide phénylbutyrique (B. 29, R. 15).

Acides o-, m-, p-chlorophénylparaconiques; ils prennent naissance par condensation
 des monochlorobenzaldéhydes avec le succinate de sodium et fournissent
 trois naphтоls chlorés (B. 21, R. 733). **Acide [1,3,4]-dichlorophénylparaconique**,
 F. 138°; il fournit deux dichloronaphтоls (B. 29, R. 224).

Acides α -et β -méthylphénylparaconiques; on les obtient par condensation
 de la benzaldéhyde avec l'acide pyrotartrique; ils conduisent aux méthyl-
 α -naphтоls (A. 255, 257).

Acide α -phényl- γ -valérolactonecarbonique $C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown CH_2 \\ | \\ CO_2H \cdot CH \cdot CH \end{array}$, F. 167°, réduction
 de l'éther phénylacétylsuccinique (p. 434) (B. 18, 791). **Acide δ -phényl- δ -valérolactone- γ -carbonique**,
 F. 161°; il s'obtient par réduction de l'acide α -benzoylglutarique (p. 434) et se transforme,
 par distillation, en acide Δ^3 -dihydrocinaménylacrylique (p. 460).

13. Phénylcétodiacides, acides phénylcétoparaffinedicarboniques. — Ether
 benzoylmalonique $C_6H_5 \cdot COCH(CO_2C_2H_5)_2$ et éther o-nitrobenzoylmalonique; on
 les obtient par action du chlorure de benzoyle et du chlorure d'o-nitrobenzoyle
 sur l'éther malonique sodé (B. 20, R. 381). L'éther o-nitré fournit par réduction
 des dérivés de la quinoléine (B. 22, 386).

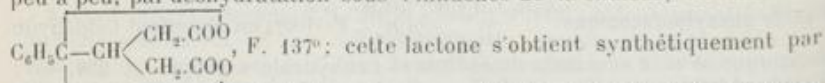
Benzoylcyanacétate de méthyle $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \begin{array}{l} \diagup CO_2CH_3 \\ \diagdown CN \end{array}$, F. 74°; on l'obtient par
 action du chlorure de benzoyle sur le cyanacétate de méthyle (t. I). Ether
 éthylique, F. 41°, action du chlorure de cyanogène sur l'éther benzoylacétique;
 cet éther se transforme, par action de l'eau à l'ébullition, en cyanacétophénone
 (p. 427).

Ether phénacétylmalonique $C_6H_5CH_2CO.CH(COOC_2H_5)_2$, condensation du chlorure de phénacétyle avec l'éther malonique sodé; il se cyclise, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, en *ether naphtorescine-carbonique* (v. ce nom) (A. 298, 374).

Ether benzoylisosuccinique $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$, condensation de l'orbromacétophénone avec l'éther malonique sodé (B. 18, 3324).

Ether α -benzoylglutarique $C_6H_5COCH(CO_2C_2H_5)CH_2CH_2CO_2C_2H_5$, E. 12 200-210°, condensation de l'éther β -iodopropionique avec l'éther benzoylacétique sodé.

Acide β -benzoylglutarique $C_6H_5COCH(CH_2COOH)_2$, F. 122°; il se transforme peu à peu, par déshydratation sous l'influence de la chaleur, en dilactone



condensation de l'anhydride benzoïque avec le tricarballylate de soude à 135-140° par élimination de CO_2 et H_2O ; elle se dédouble facilement en acide β -benzoylglutarique et l'amalgame de sodium la réduit en acide phénylbutyrolactone-acétique

$C_6H_5CH.CH(CH_2COOH)CH_2COO$, F. 114° (A. 314, 58).

Ether phényloxalacétique $C_6H_5.CH.CO.CO_2C_2H_5$; on l'obtient par condensation de l'éther oxalique avec l'éther phénylacétique sous l'influence de sodium (B. 20, 592); v. acide phénylmalonique (p. 430). **Ether phénylcyanopyruvique** $C_6H_5.CH(CN)CO.CO_2C_2H_5$, condensation du cyanure de benzyle avec l'éther oxalique en présence de sodium (A. 271, 172), v. acide phénylpyruvique (p. 425).

Ether phénylacétylsuccinique $C_6H_5.CH.CO_2H$ condensation de l'éther acétylacétique sodé avec l'éther phénylbromacétique (B. 17, 71).

Ether benzylacétylsuccinique $C_6H_5CH_2$ condensation de l'éther acétylsuccinique sodé avec le chlorure de benzyle (B. 11, 1058).

Ether benzyloxalacétique $C_6H_5CH_2CHCO_2C_2H_5$, huile; on l'obtient par condensation de l'éther oxalique avec l'éther hydrocinnamique sous l'influence de l'alcoolate de sodium (B. 31, 554).

14. Phényloxycétodiacides, acides phényloxycétoparaffinedicarboniques.

Ether cétophénylparaconique $C_6H_5CH-CHCO_2C_2H_5$ (B. 26, 2144; Bull. Soc. chim. (3), 35, 1264).

α -Benzoyl- δ -chloro γ -valérolactone $C_6H_5COCHCH_2CH_2CH_2Cl$, F. 106°, condensation de l'épichlorhydrine avec l'éther benzoylacétique sodé; elle se dédouble partiellement, sous l'influence des alcalis, d'une part en acide benzoïque et acide γ,δ -dioxivalérique, d'autre part en CO_2 et **benzoylbutanediol** $C_6H_5.CO.CH_2CH_2CH(OH).CH_2OH$, F. 91° (C. 1904 II, 237).

15. Phényltriacides, acides phénylparaffinetricarboniques. — **Acide phénylcarboxysuccinique, acide phényléthanetricarbonique** $C_6H_5.CH.CO_2H$; l'éther éthylique s'obtient par condensation de l'éther phénylchloracétique avec l'éther malonique sodé (A. 219, 31). L'acide se décompose sous l'influence de la chaleur en CO_2 et acide phénylsuccinique (B. 23, R. 373).

Ether α,β -dicyano- β -phénylpropionique $C_6H_5CH(CN).CH(CN).CO_2C_2H_5$, F. 68°; on l'obtient par condensation du nitrile mandélique avec l'éther cyanacétique sodé (C. 1906 II, 1563).

Acide α -phényltricarballoylique $C_6H_5CH(COOH).CH(COOH)CH_2COOH$, F. 110°; saponification des produits d'action de CNK sur l'éther phénylitaconique (p. 476) (C. 1903 II, 496).

Acide phénylbutanetricarbonique $C_6H_5.CH.CH_2CO_2H$
 $CH(CO_2H)CH_2CO_2H$ forme trans
 (+ 1/2 H₂O) : F. 195°; forme cis : F. 179°; on l'obtient par saponification du produit de condensation de l'éther cinnamique avec l'éther cyanacétique sodé et l'éther bromacétique; ces deux acides conduisent au même acide anhydride, F. 135° (C. 1899 II, 833). On attribue une constitution identique à l'acide tribasique obtenu à partir du produit d'addition de l'éther cinnamique et de l'éther succinique, F. 200° (décomp.), acide qui, cependant, jouit de propriétés tout à fait différentes (A. 345, 219).

Acide β -phénylpimélique- β_1 -acétique $C_6H_5.CH.CH_2CO_2H$
 $CH_2.CH(CH_2CO_2H)_2$ F. 142°; on l'obtient par saponification, à l'aide d'HBr concentré, du produit de condensation de l'aldéhyde cinnamique avec 3 molécules d'éther malonique sodé (A. 360, 337).

16. Phénylcétotriacides, acides phénylcétoparaffinetricarboniques.

Acides α -et β -benzoyltricarballoyques $C_6H_5COCH(COOH)CH(COOH)CH_2COOH$ et $C_6H_5COC(COOH)(CH_2COOH)_2$; les éthers s'obtiennent par condensation de l'éther chlorosuccinique avec l'éther benzoylacétique ou de l'éther benzoysuccinique avec l'éther bromacétique en présence d'éthylate de sodium (B. 29, R. 788).

17. La condensation de la benzaldéhyde et des aldéhydes homologues substitués avec les éthers acétylacétiques et les éthers homologues en présence d'amines acyliques conduit à différents polycétopolyacides de la série aromatique intéressants à des titres divers : soit par les formes isomériques sous lesquelles ils sont connus, soit par la facilité avec laquelle ils donnent lieu à des condensations ultérieures. On peut se demander si ces combinaisons, au lieu de renfermer encore des chaînes acycliques ouvertes, ne doivent pas être plutôt envisagées comme des acides cétones alcools cycliques de la série hydroaromatique (A. 323, 83; 332, 22). **Ether benzylidènebisacétylacétique** $C_6H_5CH[CH(COCH_3)CO_2C_2H_5]_2$ (?) ; on l'obtient, par condensation de la benzaldéhyde avec 2 mol. d'éther acétylacétique ou de l'éther benzylidèneacétylacétique avec une mol. d'éther acétylacétique à l'aide de pipéridine, sous trois formes cétoniques isomères, β_1 F. 150°, β_2 F. 154°, β_3 F. 108°, qui s'isomérisent, par l'intermédiaire de leurs sels de sodium, en formes cétonoliques : α_1 F. 61°, α_2 liquide, α_3 F. 65-67°; l'éther benzylidènebisacétylacétique se cyclise très facilement en donnant naissance, par élimination d'H₂O, à un dérivé de la cyclohexénone (A. 313, 129).

Appendice. — Aux polyalcools aromatiques et à leurs produits d'oxydation se rattachent un certain nombre de combinaisons qui diffèrent de la dernière classe de composés que nous venons de décrire en ce qu'elles renferment, en dehors d'une chaîne acyclique latérale, un ou deux groupements substituants, en général des groupements carboxyles, fixés directement sur le noyau. La plupart des combinaisons qui appartiennent à ce groupe sont des dérivés *o*-substitués du benzène, que l'on obtient soit à partir de l'acide *o*-phthalique, soit par oxydation de dérivés de carbures condensés en ortho tels que l'indène et le naphthalène. Un certain nombre de combinaisons appartenant

à ce groupe possèdent des relations étroites avec les acides bibasiques, étudiés précédemment (p. 396) et dans lesquels l'un des carboxyles se trouve fixé sur le noyau et l'autre sur la chaîne latérale.

18. Phénylène-oxydiacides, acides phénylène-oxyparaffinedicarboniques.

— **Acide o-carboxymandélique** $\text{CO}_2\text{H}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$; il se décompose facilement en eau et acide lactonique, l'acide phtalidecarbonique :

Acide phtalide-carbonique $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}>\text{O} \end{matrix}$, F. 449° (v. ci-dessus); il se dédouble à 180° en phtalide et CO_2 . On l'obtient par réduction de l'acide o-carboxyphénylgyoxylique (B. 18, 381; 31, 373), par action de l'eau à l'ébullition sur l'acide α -dibromo-acétophénone-o-carbonique $\text{HO}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{COCHBr}_2$, F. 132° (B. 40, 71), ainsi que par action des alcalis sur la tétrachlorhydrindone (A. 334, 341). Acides phtalide-carboniques substitués, par exemple **acides 5-méthoxy- et [3,5]-diméthoxyphtalide-carbonique**; on les obtient par condensation, sous l'influence de l'acide sulfurique, de l'hydrate de chloral avec les éthers benzoïques substitués et décomposition par les alcalis des trichlorométhylphtalides formées (comp. p. 381) (A. 296, 344).

Acétonylphtalide $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}-\text{CH}_2\text{COCH}_3 \\ \text{CO}>\text{O} \end{matrix}$, F. 68°, condensation de l'acétone avec l'acide aldéhyde phtalique (C. 1898 II, 980).

Acide phtalide-acétique $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}>\text{O} \end{matrix}$, F. 150°; il se forme par réduction de l'acide phtalylacétique (p. 477) (B. 10, 1558, 2200). **Acide méconine-acétique** $(\text{CH}_2\text{O})_2[5,6]\text{C}_6\text{H}_2 \begin{matrix} \text{CH}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}>\text{O} \end{matrix}$; on l'obtient par condensation de l'acide opianique avec l'acide malonique en présence d'acide acétique et d'acétate de sodium (B. 19, 2295).

Acide dihydro-isocoumarine-carbonique $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{CO}-\text{O} \end{matrix}$, F. 153°, isomère de l'acide phtalide-acétique. Il se forme par oxydation permanganique du dihydronaphtol (v. ce nom) (B. 26, 1844).

Acide phtalide-propionique $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}>\text{O} \end{matrix}$, F. 140°; on l'obtient par réduction de l'acide phtalylpropionique (B. 11, 1681).

Acide lactone-o-phénylène-oxydiacétique $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{O} \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{matrix}$ + 1 1/2 H_2O , F. 85°, action du brome en présence de phosphore et d'eau sur l'acide phénylèneoxydiacétique (B. 26, 223).

Acide lactone o-carboxyphénylgyocérique $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}-\text{O} \end{matrix}$, F. 202°; on l'obtient par oxydation de la β -naphtoquinone à l'aide de chlorure de chaux. Par action de l'acide chlorhydrique à chaud, cet acide lactone perd de l'eau en se transformant en lactone o-carboxy- α -oxycinnamique (B. 27, 198).

19. Phénylène-cétodiacydes, acides phénylène-cétoparaffine-dicarboniques.

— **Acide o-carboxyphénylgyoxylique, acide phtalonique** $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO}\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, F. 144°; on l'obtient par oxydation permanganique de l'acide o-hydrindénecarbonique (v. ce nom), du naptalène, de l' α -naptol, du β -naptol et de l'oxyquinone

du β -phénylnaphtalène (A. 240, 142; B. 31, 369). Il se transforme, par réduction, en acide o-carboxymandélique (p. 436), puis en acide homophthalique (p. 396). Par action directe de la chaleur sur l'acide, on obtient l'anhydride phthalique, l'acide aldéhyde phthalique et le biphtalyle. Chauffé avec le bisulfite, il se transforme en acide aldéhyde phthalique. Éthers sels et acides éthers, comp. C. 1904 I, 514.

Acide trichloracétylbenzoïque $C_6H_5\left\{\begin{array}{l} [1]COCCl_3 \\ [2]CO_2H \end{array}\right.$, F. 144°, et **acide tribromacétylbenzoïque**, F. 160°; on les obtient par action du chlore et du brome en solution acétique sur l'acide phthalylacétique (B. 10, 1556).

Acide o-carboxybenzoylacétique $C_6H_5\left\{\begin{array}{l} [1]CO.CH_2CO_2H \\ [2]CO_2H \end{array}\right.$, F. 90° (en se décomposant en CO_2 et acide acétophénone-o-carbonique, p. 386); on l'obtient par dissolution d'acide phthalylacétique dans un excès de soude caustique et précipitation consécutive par les acides (B. 10, 1553). **Acide ω -cyanacétophénone-o-carbonique**, F. 136° (B. 26, R. 371).

Ether o-carboxy- α -cyanobenzoylacétique $CO_2H[2]C_6H_4CO.CH\left\langle\begin{array}{l} CO_2C_2H_5 \\ CN \end{array}\right.$, F. 121°, action du carbonate de soude sur l'éther phthalylecyanacétique (B. 26, R. 370).

Acide o-carboxybenzoylpropionique $CO_2H[2]C_6H_4COCH_2CH_2COOH$, F. 137°; la *lactone double* correspondante $O.COC_6H_4CCH_2CH_2CO.O$ s'obtient en chauffant l'anhydride succinique et l'anhydride phthalique avec l'acétate de soude (B. 11, 1680; 18, 3419).

20. Tri- et tétraacides. — Acide o-carboxybenzylmalonique

$C_6H_5\left\{\begin{array}{l} (CH_2CH(CO_2H))_2 \\ CO_2H \end{array}\right.$; il se décompose à 190° en acide o-carboxyhydrocinnamique et CO_2 . Son éther diéthylique s'obtient par réduction de l'éther phthalylmalonique (A. 242, 37).

Ethers o-, m-, p-xylylènedimaloniques $C_6H_4[CH_2CH(CO_2C_2H_5)]_2$; ils prennent naissance par réduction des trois éthers xylylènedichlorodimaloniques $C_6H_4[CH_2CCl(CO_2C_2H_5)]_2$ correspondants, produits de condensation des ω -dibromoxylylènes avec les éthers chloromaloniques sodés (B. 21, 31). Les acides xylylènedimaloniques se décomposent sous l'influence de la chaleur en acides phénylènedipropioniques et $2CO_2$.

Ether m-xylylènediacétylacétique $C_6H_4[4,3][CH_2CH(COCH_3)CO_2R]_2$, condensation du bromure de m-xylylène avec l'éther acétylacétique sodé (B. 34, 2790).

21. Oxytri-, -tétra- et -pentaacides. — Acide phthalylodiacétique

$C_6H_5\left\{\begin{array}{l} C[CH_2CO_2H]_2 \\ COO \end{array}\right.$, F. 158°, à partir de l'acide phthalyl-dimalonique $C_6H_5\left\{\begin{array}{l} C[CH(CO_2H)]_2 \\ OO \end{array}\right.$ (A. 242, 80).

Acide phthalide-tricarbonique $(COOH)_2C_6H_4\left\{\begin{array}{l} CH-COOH \\ CO>O \end{array}\right.$; on l'obtient par un mécanisme analogue à celui de la formation de l'acide uvitique et des acides alcoylisophtaliques (p. 394), par condensation de l'acide pyruvique avec l'acide diacétylglyoxylique $(CH_3COO)_2CH.COOH$ à l'aide des alcalis. L'acide, par action de l'eau à l'ébullition, perd CO_2 en se transformant en acide phthalide-

dicarbonique $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C}_6\text{H}_2\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array}\right\rangle\text{O}$, qui s'oxyde lui-même en acide prehnitique (p. 399) (A. 311, 132).

22. Cétotriacides. — Acide [2,6]-dicarboxyphénylgyoxylique $(\text{CO}_2\text{H})_2[2,6]\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, F. 238°; on l'obtient par oxydation permanganique de l'acide naphthalique (v. ce nom) (B. 26, 1798); il se transforme, par réduction à l'aide d'HI et de phosphore, en acide 2-méthylisophtalique (p. 394), par action de la chaleur en acide 2-aldéhyde isophtalique (p. 398), par oxydation plus profonde en acide hémimellique (B. 29, R. 282).

Acides irégenone-di- et tricarboniques $\text{CH}_3\left\{\begin{array}{l} (1)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H} \\ (2)\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H} \end{array}\right\}\text{C}_6\text{H}_3$ et $\text{CO}_2\text{H}\left\{\begin{array}{l} (1)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H} \\ (2)\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H} \end{array}\right\}\text{C}_6\text{H}_3$ (B. 26, 2684).

4. Combinaisons aromatiques monocycliques à chaînes latérales non saturées.

Les dérivés benzéniques étudiés dans les chapitres précédents contenaient uniquement des chaînes latérales carbonées saturées. A ce chapitre se rattache celui des combinaisons renfermant des *chaînes latérales non saturées*, par exemple :

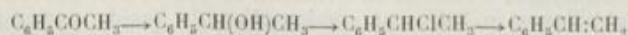
| | |
|--------------------------------------|---|
| Phényléthylène, styrolène | $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ |
| Alcool cinnamique, styrone | $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ |
| Aldéhyde cinnamique | $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHO}$ |
| Acide cinnamique | $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ |
| Phénylacétylène | $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}$ |
| Alcool phénylpropiolique | $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ |
| Aldéhyde phénylpropiolique | $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CHO}$ |
| Acide phénylpropiolique | $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ |

Ces différents composés se transforment facilement, par des méthodes identiques à celles de la série acyclique, en combinaisons saturées; un certain nombre de ces réactions d'addition ont été mentionnées dans les chapitres précédents.

1a. Carbures éthyléniques, carbures styroléniques, styrolènes.

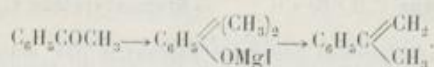
Les carbures benzéniques à chaîne latérale non saturée, dont la liaison éthylénique est voisine du noyau benzénique, s'obtiennent en général à partir des phényl alcoylcarbinols secondaires et tertiaires, qui prennent eux-mêmes naissance à partir des acylylbenzènes synthétiques (p. 294, 296) par réduction ou par action des iodures d'alcoylmagnésium.

1. On transforme ces carbinols en chlorures correspondants par action d'HCl à 0° et on élimine ensuite HCl dans la molécule de ces chlorures par action de pyridine à chaud (B. 35, 2245) :



2. Les produits d'addition qui se forment par action des iodures d'alcoyl-

magnésium sur les cétones aromatiques ou les éthers benzénecarboniques se dédoublent, déjà lorsqu'on les chauffe avec un excès de RMgl ou qu'on les décompose par SO_2H_2 étendu ou NH_3 , avec formation de carbures benzéniques à chaîne latérale éthylénique (B. 35, 2633, 3506) :



D'après la position de la double liaison éthylénique par rapport au noyau benzénique, on distingue les carbures benzéniques $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ -éthyléniques ou $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ -styrolènes. Les Δ_1 -styrolènes se différencient des Δ_2 -et Δ_3 -styrolènes isomères par un point d'ébullition et un poids spécifique plus élevés, par leur forte réfraction moléculaire et par leur faible chaleur de combustion. Au contraire de ces derniers, ils se laissent, d'autre part, facilement réduire, sous l'influence du sodium et de l'alcool, en carbures benzéniques à chaîne latérale saturée (alcoylbenzènes) (B. 36, 1628, 3584; 37, 2301; A. 373, 288).

Les Δ_2 -styrolènes chauffés avec la potasse alcoolique s'isomérisent en Δ_1 -styrolènes. Cette transformation semble être partiellement réversible (C. 1905 II, 1017).

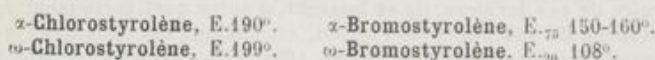
Styrolène, phényléthylène, cinnamène, éthénylbenzène, vinylbenzène, styrol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}_2$, E. 144°, D. 0,925; il se trouve dans le styrax (1-5 p. 100) d'où on l'extrait par distillation à la vapeur d'eau, et dans le goudron de houille, où il accompagne le xylène brut (B. 23, 3169, 3269). On l'obtient 1. en chauffant l' α -chloréthylbenzène avec la pyridine à 130° (B. 36, 1632) ou par action de la potasse alcoolique sur l' α -brométhylbenzène; 2. en chauffant avec une solution de carbonate de soude l'acide β -bromhydrocinnamique qui se décompose intégralement en CO_2 , HBr et styrolène; 3. en chauffant l'acide cinnamique avec de la chaux (B. 23, 3269) ou avec de l'eau à 200°; 4. par hydrogénation partielle du phénylacétylène à l'aide de zinc et d'acide acétique ou de sodium et d'alcool méthylique; 5. par polymérisation de l'acétylène C_2H_2 sous l'influence de la chaleur; 6. par condensation du benzène avec le bromure de vinyle ou l'acétylène à l'aide de chlorure d'aluminium (A. 235, 331). Le styrolène est un liquide mobile, très réfringent, doué d'une odeur agréable. Il se transforme à la longue, particulièrement lorsqu'on l'expose à la lumière solaire, en métastyrolène polymère $(\text{C}_8\text{H}_8)_x$ qui se comporte vis-à-vis de KMnO_4 comme un composé saturé et se décompose inversement, par distillation, en styrolène (C. 1899 II, 1117; A. 371, 259).

Chauffé avec HI ou avec le sodium et l'alcool, le styrolène s'hydrogène en éthylbenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$; par action de HCl ou HBr, il se transforme en éthylbenzènes α -halogénés (B. 26, 1709), par action du chlore et du brome, il fournit les éthylbenzènes α, β -dihalogénés (p. 403); il se combine au diazométhane en conduisant à la 3-phénylpyrazoline (C. 1910 I, 1531); l'acide chromique ou l'acide nitrique l'oxydent en acide benzoïque. Le styrolène se condense avec le xylène sous l'influence de l'acide sulfurique en donnant naissance au β -phényl- α -tolylpropane, et avec le phénol en fournissant l'oxydiphényléthane (B. 24, 3889). Par action de l'acide nitreux, il fournit le pseudonitrosite de styrolène $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NO})\text{CH}_2(\text{NO}_2))_2$ qui, par ébullition avec l'alcool, s'isomérisé en ω -nitroacétophénone-oxime $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_2\text{NO}_2$, et se décompose, par action de l'aniline et des alcalis, avec élimination d'acide hyponitreux (B. 36, 2558).

A. Styrolènes substitués dans la chaîne latérale : par substitution de l'atome d'hydrogène vinylique, on obtient deux séries de styrolènes monosubstitués que l'on désigne sous les noms de produits de substitution α - et ω :



Les styrolènes α -halogénés prennent naissance par action de la chaleur, directement ou en présence de chaux ou de potasse alcoolique, sur les chlorure ou bromure de styrolène (p. 403). Ils possèdent une odeur piquante provoquant les larmes. Par action de l'eau à 180° ou de l'acide sulfurique, ils donnent naissance à l'acétophénone (B. 14, 323). L' α -chlorostyrolène s'obtient également par action de la potasse alcoolique sur le chlorure d'acétophénone (p. 295) :



Les styrolènes ω -halogénés s'obtiennent, à côté de phénylacétaldéhyde (p. 284), en chauffant les acides β -phényllactiques- α -halogénés ou de préférence les dérivés dihalogénés des acides cinnamiques (p. 429) à l'ébullition avec une solution de carbonate de soude (A. 296, 266; 308, 267) ; l' ω -bromostyrolène s'obtient également par réduction à l'aide de zinc de l'éther acétique du tribromométhylphénylcarbinol (p. 414) (C. 1899 I, 778), l' ω -chlorostyrolène par action de la potasse alcoolique sur l' ω -dichloro-éthylbenzène. Chauffés avec l'eau, ils donnent naissance à la phénylacétaldéhyde. Les styrolènes ω -halogénés sont des huiles douées d'une odeur rappelant celle de la jacinthe. V. également phénylacétylène (p. 442) et acide phénylpropionique (p. 442).

s-Dichlorostyrolène $C_6H_5.CCl:CHCl$, E. 221°, action de PCl_5 sur le chlorure de phénacyle (p. 405) ; il fournit, lorsqu'on le chauffe avec l'ammoniaque, la diphénylpyrazine (B. 33, 2654; 35, 2294). Dibromostyrolène, E. 253° (B. 17, B. 22; A. 308, 273). Diiodostyrolène, diiodure de phénylacétylène, F. 76°, action de l'iode sur le phénylacétylène (B. 26, R. 18). Triiodostyrolène, phényltriiodéthylène $C_6H_5.Cl:Cl_2$, F. 108°, action de l'iode en solution sulfocarbonique sur le phényliodacétylène (B. 26, R. 19). as-Dichlorostyrolène $C_6H_5.CH:CCl_2$, E. 225° ; il se trouve parmi les produits de condensation du benzène avec le chloral en présence de chlorure d'aluminium, et se forme également par action de la potasse caustique sur le phényltrichloréthane et par réduction à l'aide de zinc de l'éther trichlorométhyl-phénylcarbinolacétique (p. 414, 439) (A. 296, 263; C. 1900 II, 236). Trichlorostyrolène $C_6H_5.CCl:CCl_2$, E. 235°.

ω -Nitrostyrolènes ; on les obtient en général par condensation des aldéhydes aromatiques avec le nitrométhane en présence d'éthylate de sodium ou des amines acycliques (B. 37, 4502) ; dans le premier cas, il se forme, comme produits intermédiaires, les sels de sodium des nitroalcools $C_6H_5CH(OH)CH:NOONa$, qui se transforment en général facilement, par élimination d'eau, en ω -nitrostyrolènes. Réduits par l'amalgame d'aluminium ou la poudre de zinc et l'acide acétique, les nitrostyrolènes se transforment en arylacétaldozimes $C_6H_5CH_2CH:NOH$ (p. 280) (C. 1902 II, 449).

ω -Nitrostyrolène, phénylnitro-éthylène $C_6H_5.CH:CHNO_2$, F. 58°, aiguilles jaunes à odeur piquante, entraînaibles par la vapeur d'eau ; on l'obtient par action de l'acide nitrique fumant à l'ébullition sur le styrolène, par condensation de la benzaldéhyde avec le nitrométhane $CH_3(NO_2)$ (B. 31, 656; 32, 1293; A. 325, 7), par action de l'acide nitrique fumant sur l'acide phénylisocrotonique (B. 17, 413), enfin, en faisant agir NO_2 sur l'acide cinnamique par

décomposition du dinitrure $C_6H_5.C_2H_2(N_2O_4).CO_2H$ intermédiairement formé (B. 18, 2438; 29, 357). L'acide sulfurique étendu le dédouble en benzaldéhyde, CO et hydroxylamine. Il se combine aux méthylate et éthylate de sodium avec formation de sels de sodium $C_6H_5CH(OR).CH:NOONa$ d'où CO_2 sépare les phénylméthoxy- et éthoxynitroéthanés sous forme d'huiles jaunes, E.₁₂ 136° et 137° (B. 38, 466). **p-Phénylène-bisnitroéthylène** $C_6H_4(CH:CH.NO_2)_2$ action de l'aldéhyde téréphtalique (p. 379) sur le nitrométhane (B. 32, 1295).

Phénylvinylamine, ω -aminostyrolène $C_6H_5CH:CHNH_2$, très instable; on l'obtient par action de la chaleur sur l'acide α -aminocinnamique (p. 457) (B. 17, 1622) et à partir de l' ω -nitrostyrolène (B. 26, R. 677).

B. Styrolènes substitués dans le noyau benzénique. — On obtient les trois nitrostyrolènes par action d'une solution de carbonate de soude à froid sur les acides nitrophénylbromo-éthylénelactiques (p. 419) ou par action de l'eau à l'ébullition sur les β -lactones des acides nitrophényléthylénelactiques (B. 16, 2213; 17, 595).

o-, m-, p-Nitrostyrolènes $NO_2.C_6H_4CH:CH_2$, F. + 13°, - 3°, + 29°. **o-Aminostyrolène**, composé huileux très instable. **m-Aminostyrolène**, E.₁₂ 112-115°. **m-Azostyrolène**, F. 38° (B. 26, R. 677). **p-Aminostyrolène**, F. 81°; il se forme par action de la chaleur sur l'acide p-aminocinnamique et, à côté d'acide p-aminocinnamique, par réduction de l'acide p-nitrocinnamique (B. 15, 1984).

C. Styrolènes substitués à la fois dans la chaîne latérale et dans le noyau benzénique. — Les o- et p-nitroacétophénones, traitées par PCl_5 , donnent naissance aux o- et p-nitro- α -chlorostyrolènes $NO_2.C_6H_4.CCl:CH_2$, o- liquide, p- F. 63° (A. 221, 329). **o-Nitro- ω -chlorostyrolène** $NO_2.C_6H_4.CH:CHCl$, F. 58°; il se forme par action de l'acide hypochloreux sur l'acide o-nitrocinnamique (B. 17, 1070). **o-Aminochlorostyrolène**, F. 56°; chauffé à 170° avec l'alcoolate de sodium, il se transforme en indol, v. également o-oxy- ω -chlorostyrolène (p. 444); o-, m- et p- ω -dinitrostyrolènes, F. 107°, 125° et 199° (décomp.), v. B. 31, 657, 1294; C. 1902 II, 449.

D. Carbures éthyléniques homologues. — m- et p-**Méthylstyrolènes**, *vinyltoluènes* $CH_3.C_6H_4CH:CH_2$, E. 164° et E.₁₂ 60°; 4-**éthylstyrolène**, E.₂₀ 86°; [2,4,5]- et [2,4,6]-**triméthylstyrolènes**, F. 118°, E. 213° et E.₁₁ 92°; ils s'obtiennent en général par la méthode 1 (p. 438) (B. 24, 1332; 31, 1007; 35, 2245). Autres carbures éthyléniques de la série mésitylénique, diméthylstyrolènes, v. B. 37, 924.

Propénylbenzène, *isoallylbenzène* $C_6H_5.CH:CHCH_3$, E.₁₂ 74°, action de la pyridine sur l' α -chloropropylbenzène, réduction iodhydrique de l'alcool cinnamique, action de CH_3MgI sur l' ω -bromostyrolène; on l'obtient également par réduction à l'aide de Na en milieu étheré de l' α,β -chlorobromopropénylbenzène $C_6H_5.CCl:CBBrCH_3$, produit de transformation du bromopropionylbenzène $C_6H_5.COCHBrCH_3$ (B. 36, 3033).

Allylbenzène $C_6H_5.CH_2.CH:CH_2$, E. 155°, condensation de l'iodure d'allyle avec le benzène en présence de poudre de zinc (A. 172, 132) ou action de C_6H_5MgBr sur le bromure d'allyle (C. 1904 II, 1038).

Isopropénylbenzène, *méthovinylbenzène* $C_6H_5C(CH_3):CH_2$, E. 162°, action d'un excès d'iodure de méthylmagnésium sur l'acétophénone ou sur l'éther benzoïque ou action de NH_3 sur $C_6H_5C(CH_3)_2OMgI$ (p. 439); de la même manière, on obtient les méthopropényl-, méthobutényl- et méthohexénylbenzènes, E. 192°, E. 199° et E.₂₀ 121°. Élimination de formaldéhyde par oxydation à l'air du méthovinylbenzène, v. C. 1902 II, 1505. **Méthopenténylbenzène** actif, E.₉ 100-103°, $[\alpha]_D^{20}$ 50,3°, v. B. 37, 653. ω -**Bromisopropénylbenzène** $C_6H_5C(CH_3):CHBr$, E.₉ 106°, action d'une solution de carbonate de soude sur l'acide dibromo- β -méthylcinnamique. Il donne naissance, par action de la potasse alcoo-

lique et migration du groupement phényle, au phényllallylène (p. 442) (C. 4907 I, 1204).

Δ_2 -Buténylbenzène $C_6H_5CH_2CH:CHCH_3$, E. 176°, D₁₅ 0,8857, n_D 1,5109; on l'obtient par réduction et déshydratation de la benzylacétone ou par hydrogénation du phénylbutadiène à l'aide de Na et d'alcool. Par action de la potasse alcoolique à 180°, il se transforme en Δ_1 -buténylbenzène isomère $C_6H_5CH:CHCH_2CH_3$, E. 189°, D₁₆ 0,9124, n_D 1,5414, que l'on obtient également par action de l'iode de propylmagnésium sur la benzaldéhyde et qui, au contraire de ce qui a lieu pour le Δ_2 -buténylbenzène, s'hydrogène par Na et l'alcool en n-butylbenzène (B. 37, 2310).

Δ^1 -Isoaménylbenzène $C_6H_5CH:CH.CH(CH_3)_2$, E. 207°. **Δ^2 -Isoaménylbenzène** $C_6H_5CH_2.CH:C(CH_3)_2$, E. 205°, v. B. 37, 2314.

Ib. Carbures acétyléniques. — Phénylacétylène, éthynylbenzène, acétylbenzène $C_6H_5C:CH$, E. 139°; on l'obtient 1. à partir de l' α -bromostyrolène ou de l' ω -bromostyrolène (A. 342, 221) et 2. par action de la potasse alcoolique à 130° sur le chlorure d'acétophénone; 3. par action de l'eau à 120° sur l'acide phénylpropionique (p. 467), par distillation du sel correspondant de baryum ou d'aniline (B. 29, R. 797) ou distillation à la vapeur d'eau du sel de cuivre (A. 342, 222).

Le phénylacétylène est un liquide à odeur agréable. De même que l'acétylène, il se combine à la solution ammoniacale d'argent et à une solution de chlorure cuivreux en fournissant les dérivés métalliques correspondants: **phénylacétylure d'argent** $C_6H_5.C:CAg$, blanc (B. 25, 1096); **phénylacétylure de cuivre** $C_6H_5.C:C.Cu$, jaune clair, soluble dans l'acide acétique en donnant une solution jaune orangé avec formation du sel double très oxydable $C_6H_5.C:C.Cu.CH_3COOCu$ et de diphenylbuténine (v. ce nom) (A. 342, 193). Le **phénylacétylure de sodium** $C_6H_5.C:CNa$ s'obtient par action de sodium sur une solution étherée de phénylacétylène; il se condense avec les aldéhydes et les cétones en fournissant des alcools phénylacétyléniques (p. 450), avec l'éther formique en conduisant à l'aldéhyde phénylpropionique (p. 452), avec l'éther chlorocarbonique et CO_2 en donnant respectivement l'éther et l'acide phénylpropionique (p. 467). Par action d'acide sulfurique et d'eau, le phénylacétylène se transforme en acétophénone; par action de l'acide acétique ou de l'alcool à l'ébullition et de la poudre de zinc, il donne naissance au styrolène, à côté de petites quantités de diphenylbutadiène (B. 22, 1184).

Phénylchloracétylène $C_6H_5C:CCl$, E. 11 74°. **Phénylbromacétylène** $C_6H_5C:CBr$, E. 12 96°. **Phényliodacétylène** $C_6H_5C:CI$, E. 22 136°; ils se transforment, sous l'influence de l'acide sulfurique, en phénacylhalogènes correspondants (p. 405) (B. 26, R. 20; A. 308, 292). On obtient divers arylchloracétylènes par action de la potasse alcoolique sur les $\alpha\beta$ -dichlorostyrolènes correspondants, tandis que, par action du sodium métallique, il se forme des arylacétylènes (B. 33, 2654, 3261).

o- et p-Nitrophénylacétylène $NO_2C_6H_4C:CH$, F. 81° et 152°; on les obtient par action de l'eau à l'ébullition sur les acides o- et p-nitrophénylpropioniques. **o-Aminophénylacétylène** $NH_2.C_6H_4.C:CH$, huile à odeur de cuve d'indigo. Il prend naissance à partir de l'acide o-aminophénylpropionique et par réduction de l'o-nitrophénylacétylène à l'aide de poudre de zinc et d'ammoniac ou de sulfate ferreux et de potasse caustique.

Phénylméthylacétylène, phényllallylène $C_6H_5.C:C.CH_3$, E. 185°; on l'obtient par action de potasse alcoolique sur le phénylbromopropylène ou par action d'iode de méthyle et des alcalis caustiques sur le phénylacétylène (B. 21,

276; A. 310, 333). **Phényléthylacétylène**, E. 201°, action de l'iodure d'éthyle sur le phénylacétylure de sodium ou du zinc-éthyle sur le phényliodacétylène.

Ic. Carbures diéthyléniques. — A. **p-Divinylbenzène** $C_6H_4(CH:CH)_2$, liquide à odeur de pétrole. On l'obtient en chauffant le p-di-z-brométhylbenzène avec la quinoléine (B. 27, 2528).

B. **Phénylbutadiène** $C_6H_5CH:CH.CH:CH_2$, F. — 3,5°, E.₁₈ 95°; il se forme par action d'un excès d'iodure de méthylmagnésium sur l'aldéhyde cinnamique (B. 37, 2310), par départ de CO_2 à partir des acides cinnamylidene-malonique ou -acétique (p. 469), en outre, par action de la pyridine à l'ébullition sur le dérivé chloré du styrylméthylcarbinol (p. 449) $C_6H_5CH:CH.CHCl.CH_3$. Il se polymérise, à la longue, ou rapidement à 150°, en fournissant un dimère, le bisdi-phénylbutadiène ($C_{10}H_{16}$)₂, E.₁₇ 221° (B. 37, 2272). Le sodium et l'alcool réduisent le phénylbutadiène en Δ^2 -buténylbenzène (p. 442). Il fixe le brome en fournissant un dibromure [1,4] $C_6H_5CHBrCH:CH.CH_2Br$, F. 94° et 2Br₂ en conduisant à un tétrabromure $C_6H_5CHBrCHBr.CHBrCH_2Br$. Le dibromure, traité par les zinc-méthyle et -éthyle donne naissance aux diméthyl- et diéthylbuténylbenzène $C_6H_5CH(R)CH:CHCH_2(R)$. Le phénylbutadiène se combine à l'éther diazoacétique en donnant naissance à l'éther styryltriméthylénecarbonique :

$C_6H_5CH:CH.CH \begin{matrix} \diagup CH.CO_2R \\ \diagdown CH_2 \end{matrix}$ (B. 37, 2101). On obtient un phénylbutadiène iso-

mère (?), à côté de son produit de polymérisation, en chauffant l'acide cinnaménilacrylique (acide cinnamylidène-acétique) avec de l'hydrate de baryte (B. 35, 2649, 2696; 36, 1404).

Phénylméthylbutadiène $C_6H_5CH:CH.C(CH_3):CH_2$, E.₂₂ 124° et **phénylméthylpentadiène** $C_6H_5CH:CH.C(CH_3):CHCH_3$, E.₂₁ 133°, action des iodures de méthyl- et éthylmagnésium sur la benzylidène-acétone par la méthode 2 (p. 439) (B. 35, 2651). **Phénylpentadiène** $C_6H_5CH:CH.CH:CH.CH_3$, E.₁₆ 116°; **phénylhexadiène** $C_6H_5CH:CH.CH:CH.CH_2CH_3$, E.₁₆ 128°, action des iodures d'éthyl- et propylmagnésium sur l'aldéhyde cinnamique (B. 40, 1768).

Triméthylphényllallène $C_6H_3(CH_3)_3C:C(CH_3)_2$, E.₂₀ 108°, liquide fortement réfringent à odeur de citron; on l'obtient par action de C_6H_5MgBr sur l'oxyde de mésityle. Par oxydation permanganique, il fournit de l'acétophénone et se réduit, d'autre part, par Na et l'alcool en Δ^2 -hexénylbenzène (B. 37, 2305).

Id. Carbures éthyléniques-acétyléniques. — **Isopropénylphénylacétylène** $C_6H_5C:C(CH_3):CH_2$, E.₁₈ 88° et **isobutylphénylacétylène** $C_6H_5C:C(CH_3):CH.CH_3$, E.₁₈ 103°; on les obtient par déshydratation des alcools phénylacétyléniques à l'aide d'acide sulfurique ou de bisulfate de potassium (C. 1905 H, 1018, etc.).

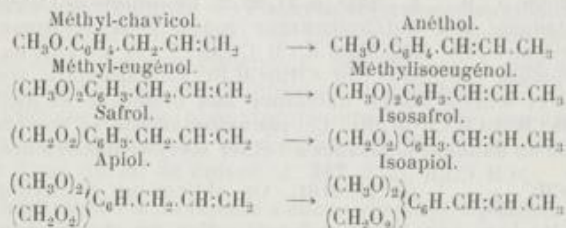
IIa. Phénols éthyléniques

Un certain nombre de termes appartenant à cette série se rencontrent dans le règne végétal : chavicol, estragol, anéthol, eugénol, chavibétol, safrol, asarone, apiol, etc.; tous sont des dérivés phénoliques de l'*allyl-* et de l'*isoallyl-* ou *propénylbenzène*. Nous avons eu l'occasion d'étudier déjà des dérivés *allyliques* de la série acyclique qui, comme l'essence de moutarde et d'ail, se trouvent dans le règne végétal.

A. **Monophénols éthyléniques.** — **o-Vinylphénol** $CH_2:CH.C_6H_4OH$, F. 29°, E.₁₃ 108°, odeur phénolique; on l'obtient par distillation lente dans le vide de l'acide o-coumarique (p. 462) (B. 41, 367). **m-Vinylphénol**, E.₁₆ 145°; il se forme à partir

du m-aminostyrolène (p. 441). o-, m- et p-Vinylanisol $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3$, E.₁₁ 83°, E.₁₃ 90°, E.₁₃ 91°, huiles facilement polymérisables; on les obtient par la méthode 1 à partir des méthoxy-acétophénonnes correspondantes (p. 438), les isomères ortho et para prenant également naissance à partir des acides méthoxycinnamiques (B. 41, 345; 36, 3587). o-Oxy- ω -chlorostyrolène $\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}:\text{CHCl}$, F. 54°, à partir de l'o-amino- ω -chlorostyrolène; il conduit, par action de la potasse caustique, à la coumarone (v. ce nom). o-Thio- ω -chlorostyrolène $\text{HS}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{CHCl}$, v. benzothiophène.

Allyl- et propényl (ou -isoallyl) -phénols. — Tous les phénols allyliques appartenant à ce groupe jouissent d'une propriété commune: sous l'influence de la potasse alcoolique à chaud, ils s'isomérisent en dérivés propényliques ou isoallyliques:



Les dérivés propényliques (isoallyliques) se différencient des dérivés allyliques par leur poids spécifique et leur point de fusion élevé, par leur pouvoir réfringent considérable et par leur chaleur de combustion plus faible (B. 22, 2747; 23, 862). Sous l'influence de l'alcool et du sodium, les dérivés propényliques sont facilement hydrogénés, au contraire des dérivés allyliques qui ne se réduisent pas (B. 32, 436). Par oxydation permanganique ménagée des allyl- et propénylphénols, on obtient des *phénylglycols* (p. 401) et des *acides oxyphénylglyoxyliques* (p. 421); par oxydation à l'aide d'ozone, on obtient des *oxybenzaldéhydes* et des *oxyphénylacétaldéhydes* (B. 41, 2751). L'acétate mercurique oxyde les dérivés propényliques en glycols en passant à l'état d'acétate mercurique; les dérivés allyliques donnent, dans les mêmes conditions, naissance à des produits d'addition qui, décomposés par les acides ou soumis à l'action des réducteurs, régénèrent les allylphénols (B. 36, 3577; C. 1906 II, 149; B. 42, 1502). L'acide formique concentré résinifie les dérivés propényliques tandis que les dérivés allyliques restent inaltérés (B. 41, 2185). Les iodhydrines des combinaisons propényliques, par action de NO_2Ag ou de HgO et migration du reste phénylique, conduisent à des aldéhydes: l'anéthol, par exemple, fournit l'aldéhyde p-méthoxyhydratropique $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CHO}$ (p. 335). L'atome de brome qui, dans les dibromures des dérivés propényliques, se trouve au voisinage du groupement phénylique, est doué d'une grande mobilité; ces composés peuvent, par suite, par action de 2 molécules de méthylate de sodium, se transformer en cétones, au contraire de ce qui a lieu pour les dibromures d'allyle, par exemple le dibromure d'anéthol conduit à l'*anisoyléthylcétone* (v. p. 358, 492).

Chavicol, p-allylphénol $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2(4)\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, E. 237°; on le rencontre dans l'essence de Bay et l'essence de bétel extraite des feuilles de *Chavica betle*. Sa solution aqueuse se colore en bleu au contact d'une goutte de perchlorure de fer.

Méthylchavicol, estragol, E. 245°; il est contenu dans l'essence d'estragon et

dans d'autres huiles essentielles (B. 27, R. 46; B. 29, 344; C. 1899 I, 4196); on l'obtient synthétiquement par action du bromure de p-méthoxyphénylmagnésium sur le bromure d'allyle (C. 1904 II, 1038). Chauffé avec la potasse alcoolique, il se transforme en anéthol.

p-Anol, p-propénylphénol, p-isoallylphénol $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}[\text{4}]\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, F. 92°; on l'obtient en chauffant l'anéthol avec les alcalis caustiques ou, synthétiquement, par action d'un excès de bromure d'éthylmagnésium sur la p-oxybenzaldéhyde. (A. Suppl. 8, 88; C. 1908 I, 1624).

Anéthol, p-propénylanisol, p-isoallylanisol $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}[\text{4}]\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, F. 22°, E. 233° (C. 1900 I, 903); il est contenu dans l'essence d'anis, extraite des semences de *Pimpinella anisum*, dans l'essence de badiane extraite des semences d'*Illícium anisatum*, dans l'essence de fenouil extraite des fruits d'*Anethum feniculum* et dans l'essence d'estragon. Il se forme à partir du méthylchavicol (v. plus haut). On l'obtient synthétiquement par action de l'iodure d'éthylmagnésium sur l'anisaldéhyde (B. 37, 4188) ainsi que par action de la chaleur sur l'acide β-p-méthoxyphénylméthacrylique et, de ce fait, sa constitution se trouve établie (B. 10, 1604; A. 357, 76). Par oxydation chromique, il se transforme en acide anisique (p. 366) et acide acétique; l'acide nitrique étendu l'oxyde en anisaldéhyde (p. 344), le permanganate de potassium en acide méthoxyphénylgyoxylique (p. 424), l'acétate mercurique en anisylpropyléneglycol (B. 35, 2997), l'iode et l'oxyde de mercure en aldéhyde méthoxyhydratropique (v. plus haut). Il se combine à l'acide nitreux en donnant naissance, suivant les conditions dans lesquelles on se place, au pseudonitrosite d'anéthol, nitrite d'anéthol $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{NO})\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$, F. 121°, ou à la p-méthoxyphénylméthylglyoxime $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$, ou à son peroxyde (p. 409). Le nitrite d'anéthol, traité par le chlorure d'acétyle ou le méthylate de sodium, perd NO_2 en se transformant en β-nitroanéthol $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$, F. 47°, aiguilles jaunes. Nitroschlorure d'anéthol $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHCl}\text{CH}(\text{NO})\text{CH}_3$, F. 128° (A. 332, 318). o- et m-Propénylanisol, E. 222° et 227° (B. 29, R. 644; 36, 4188).

o-, m- et p-Isopropénylanisol, o-, m- et p-pseudoallylanisol $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$, E. 199°, 215° et 222°; on les obtient par action de CH_3MgI sur les éthers anisol-carboniques (C. 1904 II, 593; 1908 I, 1624; II, 595). Les dérivés isopropényliques (pseudoallyliques) aussi bien que les dérivés propényliques (isoallyliques) s'hydrogènent facilement par le sodium et l'alcool. KMnO_4 les oxyde en oxyacétophénones. Leurs iodhydrines traitées par NO_2Ag conduisent, par migration du reste aromatique, à des cétones (p. 293).

B. Diphénols éthyléniques. — On connaît presque exclusivement les diphénols éthyléniques-3,4: ils se rencontrent généralement dans les plantes sous forme d'éthers oxydés et se forment par dédoublement des acides.

La vinylpyrocatechine libre $(\text{HO})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CH}_2$ semble être instable et facilement polymérisable. Son carbonate $\text{CO}(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CH}_2$, F. 66°, se forme par distillation sèche du carbonate d'acide [3,4]-dioxybenzylidénemalonique (B. 41, 4153).

Hespérétol, vinyl-[3,4]-gayacol $\begin{matrix} \text{HO}[\text{3}] \\ | \\ \text{CH}_2\text{O}[\text{4}] \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CH}_2$, F. 57°; on l'obtient par distillation sèche de l'isoférulate de calcium (p. 465) (B. 14, 967).

Ether méthylénique de la vinyl-[3,4]-pyrocatechine $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 108°, action de l'iodure de méthylmagnésium sur le pipéronal (B. 36, 3595).

Allyl-3,4-pyrocatechine $(\text{HO})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$, F. 49°, E. 139°, contenu

dans l'essence javanaise de feuilles de betel. Elle possède une odeur faible analogue à celle de la créosote; sa solution alcoolique est colorée en vert intense par le perchlorure de fer (C. 1907 II, 1741). Les éthers oxydes de l'allyl-pyrocatechine sont extrêmement répandus dans les huiles essentielles: l'eugénol et le safrol, matières premières utilisées à la fabrication artificielle de la vanilline et de l'héliotropine (p. 356, 357) jouissent d'une importance industrielle considérable.

Eugénol, allyl-[4,3]-gayacol, acide eugénique, $\begin{matrix} \text{HO} [4] \\ \text{CH}_2\text{O} [3] \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$, huile à odeur intense de girofle, E. 232°, colorée en bleu par le perchlorure de fer. L'eugénol se trouve dans l'essence de girofles d'*Eugenia caryophyllata*, dans l'essence de piment de la Jamaïque d'*Eugenia pimenta*, dans l'essence de feuilles de laurier etc... L'eugénol s'obtient par action de l'amalgame de sodium sur l'alcool coniférylique (p. 450) (B. 9, 418). KMnO_4 , l'oxyde en vanilline et acide vanillique; chauffé avec un excès de potasse alcoolique, il s'isomérisé en iso-eugénol isomère. Dérivés de l'eugénol, v. B. 27, 2455; 28, 2082.

Chavibétol, betelphénol, allyl-3,4-gayacol $\begin{matrix} \text{HO} [3] \\ \text{CH}_2\text{O} [4] \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$, E. 254°; on le trouve dans l'essence des feuilles de *Piper Betle* (J. pr. Ch. [2], 39, 349; B. 23, 862).

Éther méthylique de l'eugénol, allyl-[3,4]-vératrol $(\text{CH}_2\text{O})_2 [3,4] \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$, E. 244°, contenu dans l'essence de Paracoto (A. 271, 304), dans l'huile essentielle d'*Asarum europaeum* (B. 21, 1060), dans l'essence de Bay, etc...; on le prépare synthétiquement par condensation de l'iode d'allyle avec l'éther diméthylé de la pyrocatechine en présence de poudre de zinc (B. 28, R. 1055). L'acide chromique l'oxyde en éther oxyde diméthylé de l'acide protocatechique ou acide vératrique (p. 370). Chauffé avec la potasse alcoolique, il se transforme en éther méthylique de l'isoeugénol. On l'obtient aussi par action de l'iode de méthyle sur l'eugénol sodé et le chavibétol potassé (J. pr. Ch. [2], 39, 353).

Safrol, shikimol, éther méthylique de l'allyl-[3,4]-pyrocatechine $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{O} [3] \\ \text{O} [4] \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3 \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$, F. 11°, E. 233°, contenu dans les essences de *Sassafras officinale* et *Illicium religiosum* ou *Shikimino-ki* ainsi que dans l'huile de camphre d'où on l'extrait industriellement. Le permanganate de potassium l'oxyde en méthylène-p,m-dioxybenzylglycol (p. 401), acide homopipéronylique (p. 372) et acide pipéronoylcarbonique (p. 424) qui s'oxydent eux-mêmes ultérieurement en pipéronal et acide pipéronylique (p. 370) (B. 24, 3488; 28, 2088). Par action de la potasse alcoolique à l'ébullition, le safrol s'isomérisé en isosafrol. Nitrosites, v. B. 28, R. 1004.

Propényl-3,4-pyrocatechine, isoallyl-3,4-pyrocatechine $(\text{HO})_2 [3,4] \text{C}_6\text{H}_3 \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2$, F. 88°, isomère de l'allyl-[3,4]-pyrocatechine; on l'obtient en petite quantité par action d'un excès de bromure d'éthylmagnésium sur l'aldéhyde protocatechique (C. 1908 I, 1624). De ce composé dérivent les éthers de la propénylpyrocatechine isomères des éthers de l'allylpyrocatechine qui viennent d'être décrits: isoeugénol, éther méthylique de l'isoeugénol et isosafrol.

Isoeugénol $\begin{matrix} \text{HO} [4] \\ \text{CH}_2\text{O} [3] \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3 \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2$, E. 261°, contenu dans les essences

d'Ylang-Ylang et de noix muscade; on l'obtient par distillation de l'acide homoféruilique sur la chaux (p. 465) et en chauffant l'eugénol avec la potasse caustique ou l'alcoolate de sodium en solution dans l'alcool amylique (B. 27, 2580; C. 1897 I, 384); il se forme synthétiquement par action du bromure d'éthylmagnésium sur la vanilline (C. 1908 I, 1625). Il se transforme par oxydation en vanilline et cette réaction a reçu des applications industrielles importantes.

Ether méthylique de l'isoengénol, *propényl*-[3,4]-*vératrol*, E. 263°; il se trouve dans l'huile essentielle d'*Asarum arifolium*; on l'obtient artificiellement en chauffant l'éther méthylique de l'eugénol avec la potasse alcoolique (B. 23, 1165) ainsi que par action de C_6H_5MgBr sur la méthylvanilline (C. 1908 I, 1625). Le permanganate de potasse l'oxyde en acide vératroycarbonique (p. 424) et acide vératrique (B. 24, 2877); par oxydation ménagée, il donne naissance à un glycol fondant à 88° (p. 401) (B. 36, 3582).

Isosafrol $CH_2 \begin{matrix} \diagup O(3) \\ \diagdown O(4) \end{matrix} C_6H_3CH:CH.CH_3$; il existe sous deux formes stéréoisomères, E. 242° et 252° (B. 42, 3076). On l'obtient en chauffant le safrol avec la potasse alcoolique ou avec l'éthylate de sodium sec ou, synthétiquement, par action de C_6H_5MgI sur le pipéronal (C. 1904 II, 1567). $KMnO_4$ ou l'acétate mercurique l'oxydent en un glycol fondant à 101° (p. 401) (B. 36, 3580) et en acide pipéronoycarbonique (p. 424). L'acide chromique oxyde l'isosafrol en pipéronal, *héliotropine* artificielle (p. 357), à partir de laquelle on peut, d'ailleurs, le régénérer par condensation avec l'acide propionique et élimination de CO_2 dans la molécule de l'acide méthylènehomocaféique intermédiairement formé (p. 465) (B. 29, R. 382; A. 357, 77). Par réduction à l'aide de sodium et d'alcool, il se transforme en dihydrosafrol et m-propylphénol (B. 23, 1160). **Pseudonitrosite**, F. 128° (A. 332, 331).

C. Triphénols éthyléniques. — **Asarone**, *propényl*-[2,4,5]-*triméthoxybenzène* $(CH_3O)_3[2,4,5]C_6H_2CH:CH.CH_3$, F. 61°, E. 296°; on l'extrait de l'huile essentielle fournie par la racine d'*Asarum europaeum*, et, en outre, de l'essence de *Calamus* (B. 35, 3190) dans laquelle il se trouve contenu à côté de terpènes et d'eugénol; on l'obtient synthétiquement à partir de l'aldéhyde asarylique (p. 358) par action d'anhydride propionique et de propionate de soude (B. 32, 289). Par oxydation permanganique, il donne naissance à une triméthoxybenzaldéhyde et à un acide triméthoxybenzoïque (p. 374), l'aldéhyde asarylique et l'acide asaronique; ce dernier, distillé sur la chaux, perd CO_2 en se transformant en éther oxyde triméthylrique de l'oxyhydroquinone (p. 249) (B. 23, 2294).

Elémicine, *allyl*-[3,4,5]-*triméthoxybenzène* $(CH_3O)_3[3,4,5]C_6H_2CH_2.CH:CH_2$, E. 10 144-147°, constituant principal de l'essence d'élémi de Manille (B. 41, 1768). L'ozone l'oxyde à l'état d'aldéhyde triméthylhomogallique et d'acide triméthylhomogallique, le permanganate de potassium en solution acétonique fournit l'acide triméthylgallique. Chauffée avec la potasse alcoolique, elle se transforme en dérivé *propénylique* ou *isoallylique* correspondant, isomère de position de l'asarone, l'*isoélémicine*, E. 10 153-156°, que l'ozone oxyde en aldéhyde et acide triméthylgallique (B. 41, 1918, 2183).

Myristicine, *éther oxyde méthylméthylénique de l'allyl*-[3,4,5]-*trioxybenzène* $(CH_2O)_2(CH_3O)C_6H_2CH_2CH:CH_2$, huile, E. 15 149°; on l'extrait à partir des portions supérieures de distillation des essences de *noix muscade* et de *macis* et, à côté d'apiol, des semences de persil français (B. 36, 3451); la potasse alcoolique le transpose en dérivé *propénylique*, l'*isomyristicine*, F. 45°, que le perman-

ganate oxyde en méthylène-méthylpyrogallol-aldéhyde et acide méthylène-méthylgallique (B. 36, 3446). Nitrosites, v. C. 1905 II, 482.

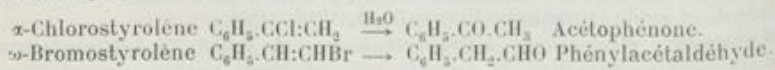
D. Tétraphénols éthyléniques. — **Apiol du persil**, éther diméthylméthylénique de l'allylapionol $(\text{CH}_3\text{O})_2[2,5](\text{CH}_2\text{O})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$, F. 30°, E. 294°, contenu dans les semences de persil de *Petroselinum sativum*. KMnO_4 l'oxyde en éthers d'une aldéhyde et d'un acide tétraoxybenzoïques. V. également apionol (p. 249). Par action de la potasse alcoolique à l'ébullition, il se transforme en dérivé propénylique ou isoallylique isomère, l'isopioliol, F. 56°, E. 304° (B. 25, R. 908; 36, 1714). Un apiol isomère de l'apiol de persil et qui n'en diffère que par la position relative d'un des groupements méthoxyles, l'apiol d'aneth, dillapiol $(\text{CH}_3\text{O})_2[3,6](\text{CH}_2\text{O})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$, se trouve dans l'essence d'aneth d'*Anethum graveolens* (B. 29, 1800), dans l'essence de fenouil de mer (C. 1909 II, 1334), et, à côté d'apiol de persil, dans l'essence de matico. La potasse alcoolique le transforme en isopioliol isomère, F. 44° (C. 1904 II, 525). 1-Allyl-[2,3,4,5]-tétraméthoxybenzène $(\text{CH}_3\text{O})_4[2,3,4,5]\text{C}_6\text{HCH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$, F. 25°; on l'a extrait de l'essence française de semences de persil; le permanganate de potassium l'oxyde en acide tétraméthoxybenzoïque (B. 44, 2761).

IIb. Acétylène-anisol $\text{CH}:\text{CC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, E. 83-88°, action du sodium sur l' α,β -dichloro-p-méthoxystyrolène (B. 36, 913). **Acétylènephénétol** $\text{CH}:\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, C_8H_9 (A. 269, 13).

III. Alcools aromatiques éthyléniques, alcools phényloléfiniques et produits d'oxydation correspondants.

L'étude des alcools, aldéhydes et cétones aromatiques éthyléniques n'est encore que peu développée. En même temps que les termes les plus importants de cette classe de composés, nous étudierons les dérivés phénoliques qui en dérivent immédiatement. Une classification détaillée en polyalcools et produits d'oxydation correspondants, analogue à celle que nous avons adoptée pour l'étude des dérivés benzéniques renfermant des chaînes latérales oxygénées, n'aurait, pour le moment, aucune raison d'être : un grand nombre des groupes dérivés que la théorie permet de prévoir, sont, en effet, actuellement inconnus. Les composés connus seront pour cette raison étudiés en même temps que les alcools éthyléniques les plus simples et leurs produits d'oxydation.

1a. Alcools éthyléniques. — Les deux alcools phénylvinyliques que la théorie permet de prévoir ne sont pas connus et ne sont d'ailleurs vraisemblablement pas susceptibles d'existence. Les styrolènes α -halogénés se transforment, par substitution de l'halogène par l'oxydriyle, en acétophénone, les styrolènes β -halogénés conduisent, d'une manière analogue, à la phénylacétaldéhyde :



Par contre, les éthers oxydes correspondants sont connus :

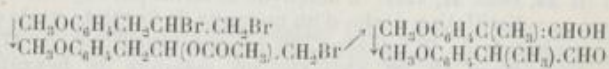
Oxyde de méthyle et de β -phénylvinylméthyle, E. 210-213° et **oxyde d'éthyle et de β -phénylvinyléthyle** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}.\text{OC}_2\text{H}_5$, E. 23, 115°, on les obtient en chauffant soit l' ω -chlorostyrolène (p. 440) soit le phénylacétylène avec l'alcoolate de

sodium (A. 308, 270; C. 1904 I, 720). **Ether oxyde α -phénylvinylméthylque** $C_6H_5C(OCH_3):CH_2$, E. 197°, à partir de l'acide β -méthoxycinnamique (p. 463); **ether α -phénylvinyléthylique** $C_6H_5C(OC_2H_5):CH_2$, E. 209°; on l'obtient aussi à partir de l'acétophénone-acétal (p. 293) par élimination d'alcool sous l'influence de la chaleur; il se transpose, lorsqu'on le chauffe sous pression, en phényléthylcétone isomère (p. 293) (B. 29, 2931). Par saponification, ces éthers se transforment respectivement en phénylacétaldéhyde ou acétophénone (C. 1904 I, 719). **Ether β -phénylvinyphénylique** $C_6H_5CH:CH.O.C_6H_5$, E. 138°; il se forme par distillation de l'acide α -phénoxy-cinnamique. Par action de la potasse alcoolique à 200°, on obtient, à côté d'autres produits et par substitution du reste phénolique, l'éther β -phénylvinyléthylique (B. 38, 1962).

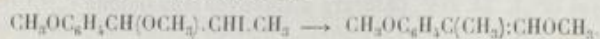
Alcool cinnamique, *styrone*, alcool γ -phénylallylique $C_6H_5.CH:CH.CH_2OH$, F. 33°, E. 250°; il se trouve sous forme de son éther cinnamique dans le *styrax* liquide, suc extrait de l'arbre *Liquidambar orientalis* du sud-ouest de l'Asie mineure. On l'obtient synthétiquement par réduction du diacétate d'aldéhyde cinnamique (C. 1903 II, 672). Par oxydation, il se transforme en aldéhyde cinnamique, acide cinnamique et acide benzoïque; v. également stycérine (p. 402). **Styrylamine** $C_6H_5.CH:CH.CH_2NH_2$, E. 236° (B. 26, 1858; C. 1906 II, 1420). **Isocyanate de styryle** $C_6H_5CH:CN.HCO$, E. 107°, v. C. 1909 I, 1655. **Alcool α -phénylallylique** $C_6H_5CH(OH).CH:CH_2$, E. 114°, action du bromure de phénylmagnésium sur l'acroléine (B. 39, 2554).

Styrylméthylcarbinol, alcool γ -phényl- α -allylique $C_6H_5.CH:CHCH(CH_3)OH$, E. 144°, action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'aldéhyde cinnamique (B. 35, 2649, 3186).

1b. **Alcools phénols éthyliques, alcools oxyphényloléfiniques.** — **Alcool β -anisyl- β -méthylvinylique** $CH_3OC_6H_4C(CH_3):CHOH$, F. 79°, E. 175°; on l'obtient à partir du dibromure d'estragol par traitements successifs à l'acétate de potassium et à la potasse alcoolique, avec transposition moléculaire simultanée (C. 1907 II, 1910):



Par distillation sous pression ordinaire ou sous l'influence des acides, l'alcool se transpose en aldéhyde p-méthoxyhydratropique. Par action du méthylate de sodium et du sulfate neutre de méthyle, on obtient l'éther oxyde méthylique correspondant, E. 262°, qui prend également naissance par action de HgO sur la méthylodhydrine de l'anéthol et migration du reste aromatique (C. 1907 II, 1789) (comp. p. 402):



L'anhydride interne de l'alcool o-oxyphénylvinylique est la coumarone $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{(1)CH:CH} \\ \text{(2)O—} \end{array}$ qui sera ultérieurement étudiée en même temps que les combinaisons hétérocycliques.

Alcool glyco-o-coumarique $C_6H_4O_2.O.C_6H_4.CH:CH.CH_2OH$, F. 115°, à partir de l'aldéhyde glyco-o-coumarique (p. 431). **Alcool méthyl-o-coumarique sec.** $HO.C_6H_4.CH:CH.CH(OH)CH_3$, F. 47°, v. cétone méthyl-o-coumarique (p. 432).

Anhydride de l'alcool diméthyl- et diéthyl-o-coumarique tert. $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH:CH} \\ \text{O—CR}_2 \end{array}$, E. 11

93° et E.₁₅ 127°, action des iodures de méthyl- et d'éthylmagnésium sur la coumarine (p. 463) (B. 37, 494).

Alcool coniférylique, *m-méthoxy-p-oxystyrone* $\begin{matrix} \text{OH}^{[4]} \\ \text{CH}_3\text{O}^{[3]} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$,

F. 73°; on l'obtient à partir de la coniférine (v. ce nom) qui se dédouble, par action de l'émulsine, en glucose et alcool coniférylique. Par oxydation, il fournit de la vanilline (p. 356), par réduction, de l'eugéol (p. 446).

Cubébine $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{O}^{[4]} \\ \text{O}^{[3]} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, F. 125°; elle est contenue dans les fruits de *Piper cubeba*.

1c. Alcools acétyléniques. — Ils prennent naissance par condensation du phénylacétylure de sodium en suspension dans l'éther avec le trioxyméthylène et les aldéhydes homologues ou par action des alcalis caustiques sur un mélange de cétones et de phénylacétylène ainsi que par action des dérivés organomagnésiens mixtes sur l'aldéhyde phénylpropargylique et les cétones phénylacétyléniques: **alcool phénylpropargylique** $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{CCH}_2\text{OH}$, E.₂₈ 139°, **phénylacétylène-méthylcarbinol** $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, E.₂₉ 149°, **phénylacétylène-diméthylcarbinol** $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, F. 33°, **œnanthylidène phénylcarbinol** $\text{CH}_2[\text{CH}_2]\text{C}:\text{CCH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$, E.₁₆ 181°, condensation de l'œnanthylidène sodé avec la benzaldéhyde (B. 39, 2594; C. 1901 II, 25; 1902 I, 619, 1319; 1905 II, 1018, etc., 1907 I, 561).

2a. Aldéhydes éthyliques. — **Aldéhyde cinnamique**, β -*phénylacroléine* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CHO}$, E. 247°, principe essentiel de l'essence de cannelle de *Cinnamomum Ceylanicum* et de l'essence de cassia de *Cinnamomum Cassia* dont on l'extrait à l'aide du bisulfite de sodium; il se forme tout d'abord la combinaison double difficilement soluble $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{SO}_2\text{Na}$ qui se combine à une deuxième molécule de bisulfite de soude en donnant naissance au dérivé dibisulfite $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:(\text{SO}_2\text{Na}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{SO}_2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$, soluble dans l'eau (B. 24, 1805, 31, 3301). L'aldéhyde se forme par oxydation de l'alcool cinnamique, par distillation sèche d'un mélange de formiate et de cinnamate de chaux, par action de HCl gazeux, de potasse caustique (B. 17, 2117) ou d'éthylate de sodium (B. 20, 657) sur un mélange de benzaldéhyde et d'acétaldéhyde. Diméthylacétal, E.₁₁ 126° (B. 31, 1990). Diacétate, F. 85° (A. 306, 253).

L'aldéhyde cinnamique est une huile à odeur aromatique, entraînable par la vapeur d'eau, qui s'oxyde à l'air en acide cinnamique. Elle fixe le chlore et le brome; les produits d'addition dihalogénés qui se forment se transforment facilement en aldéhydes α -monochloro- et α -monobromocinnamiques $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CX} \cdot \text{CHO}$, F. 35° et 72° (B. 24, 246). **Chlorure d'aldéhyde cinnamique** $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CHCl}_2$, F. 54°, E.₃₀ 143°; il se comporte comme un chlorure d'acide, mais se combine au chlore en fournissant le phényltétrachloropropane $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl}_2$ stable vis-à-vis de l'eau (C. 1903 I, 457, 1344).

Aldéhydes α - et β -trithiocinnamiques, F. 167° et 213° (B. 24, 1452).

Hydrocinnamide $\text{N}_2(\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$, F. 106°, anhydre 131° (C. 1898 I, 181). **Phénylhydrazone de l'aldéhyde cinnamique**, F. 168°. **Synoxime**, F. 138, 5°; l'anti-oxime, F. 64°, se transforme par action de gaz chlorhydrique en milieu étheré en syn-oxime (B. 27, 3428). Cette dernière, chauffée avec P_2O_5 , donne naissance comme produit principal à l'isoquinoléine (v. ce nom) (B. 27, 2795).

Par action des vapeurs nitreuses sur l'aldéhyde cinnamique, on obtient le **phénylnitro-isoazol** $\text{O} \cdot \text{N}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{NO}_2):\text{CH}$ (A. 328, 196).

Aldéhydes o-, m- et p-nitrocinnamiques, F. 427°, 446°, 444°; on les obtient à partir des aldéhydes nitrophényllactiques (p. 404) (B. 48, 2335).

Aldéhyde α -méthylcinnamique $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3)CHO$ (B. 19, 526, 1248).

Aldéhyde β -benzylcrotonique [phénopenténal] $C_6H_5CH_2CH_2CH : CHCHO$, E. 13 439°, condensation de l'aldéhyde hydrocinnamique avec l'acétaldéhyde (B. 31, 1993).

2b. Aldéhydes phénols éthyléniques. — **Aldéhyde o-coumarique**, aldéhyde o-oxycinnamique $HO[2]C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CHO$, F. 133°; on l'obtient sous l'influence de l'émulsine à partir de l'aldéhyde glyco-o-coumarique $C_6H_3O_5 \cdot O \cdot C_6H_3CH : CH \cdot CHO$, F. 499°, produit de condensation de l'hélicine (v. ce nom) avec l'acétaldéhyde (B. 20, 1931). L'aldéhyde o-coumarique se rencontre sous forme d'éther oxyde méthylique dans l'essence de Cassia (B. 28, R. 386). **Aldéhyde p-méthoxycinnamique**, E. 11 470°, extraite de l'essence d'estragon (C. 1908 I, 1057). **Aldéhydes m- et p-carboxyméthoxycinnamiques** $CO_2H \cdot CH_2O \cdot C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CHO$ (B. 19, 3049).

Pipéronylacroléine $(CH_2O)_2[3,4]C_6H_3CH : CH \cdot CHO$, F. 70°, condensation de l'acétaldéhyde avec le pipéronal en présence de soude caustique (B. 27, 2958); v. acide pipérique.

3. Aldéhydes diéthyléniques. — **o-Nitrocinnamylidène-acétaldéhyde** $NO_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CHO$, F. 453° (B. 17, 2026).

4a. Cétones éthyléniques. — Les cétones éthyléniques se préparent facilement par condensation des aldéhydes aromatiques avec les cétones acycliques qui renferment un groupement CH_3- ou CH_2R- voisin du carbonyle; les cétones mixtes donnent, en général, naissance, par action de soude caustique, à des cétones éthyléniques renfermant une chaîne carbonée normale; par contre, sous l'influence d'HCl, il se forme des chaînes ramifiées (v. B. 35, 3088, 3549). Par action d'un excès de benzaldéhyde, on obtient des dibenzylidènegétones :



Benzylidène-acétone, styrylméthylcétone $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, F. 41°, E. 262°; on l'obtient par distillation d'un mélange de cinnamate et d'acétate de chaux et par condensation de benzaldéhyde avec l'acétone sous l'influence de soude caustique étendue (A. 223, 439), ainsi qu'en petite quantité par action de CH_3MgI sur le nitrile cinnamique (C. 1906 II, 48).

Elle se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration rouge orangé. Elle se combine aux mercaptans en fournissant des mercaptols qui fixent une troisième molécule de mercaptan sur la liaison éthylénique : $C_6H_5CH(SR)CH_2C(SR)CH_3$ (B. 35, 804). Par action du sulfure d'ammonium alcoolique, elle fournit une benzylidène-thioacétophénone dimère $(C_{10}H_{10}S)_2$, F. 132°, qui, par action de l'eau, des acides et des sels, donne des produits d'addition bien cristallisés (B. 40, 2982). Benzylidène-acétone-phénylhydrazone, F. 156°; elle se cyclise facilement en 1,6-diphényl-3-méthyl-pyrazoline (B. 20, 1099). Oxime, F. 115° (B. 20, 923). Par action de l'hypochlorite de sodium à l'ébullition, la benzylidène-acétone se dédouble en chloroforme et acide cinnamique. Par réduction et condensation de deux molécules, elle fournit la diphényloctadione à côté de benzylacétone; les homologues de la benzylidène-acétone se comportent vraisemblablement d'une manière analogue vis-à-vis des agents de réduction (B. 35, 968, 3089). La benzylidène-acétoxime se réduit par Na et l'alcool en 1-phényl-3-aminobutane $C_6H_5CH_2CH_2CH(NH_2)CH_3$, par la poudre de zinc et l'acide acétique en 1-phényl-3-aminobutène $C_6H_5CH : CHCH$

(NH_2CH_2 (B. 36, 2997) ; l'ozone dédouble ce dernier composé en benzaldéhyde et aldéhyde α -aminopropionique (B. 37, 613).

Par nitration de la benzylidène-acétone, on obtient les *o*- et *p*-nitrobenzylidène-acétone, F. 60° et 110° (p. 407). L'*o*-nitrobenzylidène-acétone se transforme facilement en indigo (v. ce nom) et conduit, par réduction et déshydratation consécutive, à la *quinaldine* (v. ce nom).

p-Aminobenzylidène-acétone, F. 81°, *p*-diméthylaminobenzylidène-acétone, F. 132°, condensation des amino- et diméthylaminobenzaldéhydes avec l'acétone. Ses solutions chlorhydriques colorées respectivement en rouge et en jaune teignent la laine, la soie et le coton mordancé au tannin en jaune orangé (C. 1906 II, 1324).

α - et γ -Benzylidène-méthyléthylcétone $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOCH}_2\text{H}_5$, F. 39°, E.₁₂ 142° et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$, F. 38°, E.₁₂ 127-130° et α - et γ -benzylidène-méthylpropylcétone $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOCH}_2\text{H}_7$, E.₂₀ 155°, et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COCH}_3$, E.₁₈ 120-130°, condensation de la benzaldéhyde avec la méthyléthyl- ou la méthylpropylcétone en présence de soude caustique ou d'HCl. La benzaldéhyde se condense, par contre, avec la phénoxyacétone en présence, soit de soude caustique, soit d'HCl, en donnant naissance à l' α -benzylidène-phénoxyacétone $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{COCH}_3$, F. 102°, que les hypochlorites alcalins dédoublent avec formation d'acide α -phénoxy-cinnamique (p. 472) (B. 35, 3549).

Cuminylidène-acétone (A. 223, 147). Benzylidène-pinacolone $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, F. 44°, E.₂₅ 154°, condensation de la benzaldéhyde avec la pinacolone ; elle fixe l'éther malonique avec formation d'un acide δ -cétonique (B. 30, 2268).

Phénylvinylcétone $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}:\text{CH}_2$, E.₁₈ 115°, huile incolore, à odeur piquante ; elle se forme par action d'une solution alcoolique d'iode de potassium sur l' α,β -dibromopropiophénone et, par distillation à la vapeur d'eau, du chlorhydrate de triphénacilméthylamine (p. 407) (B. 39, 2187). Elle se polymérise facilement à la lumière solaire ou sous l'influence de la chaleur. Le chlorure d'aluminium la transforme en α -hydrindone isomère. Elle fixe facilement sur sa double liaison l'acide chlorhydrique, l'alcool et le bisulfite de sodium ; elle se combine enfin à la phénylhydrazine en fournissant la 1,3-diphénylpyrazoline (C. 1910 I, 434).

Phénylpropénylcétone $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}:\text{CHCH}_3$, E.₂₀ 135° ; on l'obtient aussi par condensation du chlorure de crotonyle avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium. Allylacétophénone $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}_2$, E. 236°, à partir de l'acide allylbenzoylacétique (B. 16, 2132).

4b. Cétones phénols éthyléniques, cétones *o*-phényloléfiniques. —

o-Oxybenzylidène-acétone, cétone méthyl-*o*-coumarique $\text{HO}.\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CH}.\text{COCH}_3$, F. 139°, condensation de l'aldéhyde salicylique avec l'acétone, ou dédoublement par l'émulsine de la cétone glucométhyl-*o*-coumarique $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2.\text{O}.\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CH}.\text{COCH}_3$, F. 192°, produit de condensation de l'hélicine (v. ce nom) avec l'acétone (B. 24, 3180). *p*-Oxybenzylidène-acétone, F. 103° ; elle se forme par condensation de la *p*-oxybenzaldéhyde avec l'acétone en présence de HCl à côté de *p*-dioxydibenzylidène-acétone, produit principal de la réaction (B. 36, 134) ; acides *o*-, *m*- et *p*-oxybenzylidène-acétone-*o*-acétique, F. 108°, 122° et 177° (B. 19, 3056). Pipéronylidène-acétone $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CHCOCH}_3$, F. 96° (B. 28, R. 1009).

5. Aldéhydes acétyléniques. — Aldéhyde phényl-propiolique ou propargylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{C}.\text{CHO}$, E.₂₈ 128°, condensation du phénylacétylène sodé avec l'éther formique en milieu éthéré (C. 1903 II, 569, ou mieux encore action des acides minéraux étendus sur son acétal que l'on obtient lui-même à partir de l'acétal

de l'aldéhyde α -bromocinnamique (p. 450); les alcalis en solution aqueuse dédoublent déjà à froid l'aldéhyde phénylpropargylique en phénylacétylène et acide formique; son oxime $C_6H_5C : C.CH:NOH$, F. 108°, s'isomérise au contact des alcalis en solution aqueuse en *phénylisoxazol*, au contact de l'éthylate de sodium en ω -cyanacétophénone $C_6H_5CH_2.CO.CN$ (p. 427) (B. 36, 3670).

6. Cétones acétyléniques. — On les prépare synthétiquement par condensation du phénylacétylène sodé avec les éthers sels, les chlorures ou les anhydrides d'acides (C. 1900 I, 1290; II, 1231; 1902 I, 404). **Acétylphénylacétylène** $C_6H_5C : CCOCH_3$, E.₂₂ 130°; SO_2H_2 l'hydrate en benzoylacétone (p. 409), la potasse caustique la dédouble en phénylacétylène et acide acétique. **Butyrylphénylacétylène** $C_6H_5COC : CC_2H_5$, E.₉ 136°. **Benzoylamylacétylène** $C_6H_5COC : CC_6H_{11}$, E.₁₉ 178°, condensation de l'ananthylène sodé avec le chlorure de benzoyle; SO_2H_2 étendu le transforme en benzoylcaproylméthane.

7. Cétones diéthyléniques. — **Cinnamylidène-acétone** $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$, F. 68°; on l'obtient par condensation de l'aldéhyde cinnamique avec l'acétone; son oxime donne, par distillation sèche, un dérivé pyridique (B. 29, 613). **Pipéronylène-acétone** $(CH_2O)_2C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$, F. 89° (B. 28, 4193). **Benzylidène-oxyle de mésityle** $C_6H_5.CH:CH.CO.CH:C(CH_3)_2$, E.₁₃ 178° (B. 14, 351).

8. Acides éthyléniques, acides phényloléfinicarboniques.

On distingue deux classes d'acides éthyléniques. Les uns, comme l'acide vinylbenzoïque, dérivent des acides aromatiques saturés par substitution d'un atome d'H du noyau benzénique par une chaîne latérale non saturée. Les autres renferment leur carboxyle dans la chaîne éthylénique.

A. Acides éthyléniques dont le carboxyle se trouve fixé sur le noyau ou sur une chaîne latérale saturée :

Acide o-vinylbenzoïque $CH_2:CH[2]C_6H_4CO_2H$. Les acides o-vinylbenzoïques chlorés dans le reste vinylique et dans le reste benzénique s'obtiennent par dédoublement des dérivés chlorés de l'hydrindène et de la naphthoquinone (B. 27, 2764; A. 275, 347). **Acide m-vinylbenzoïque**, F. 95°, à partir du m-aminostyrolène (B. 26, R. 677). **Acides o-, m- et p-isopropénylbenzoïques** $CH_2:C(CH_3).C_6H_4CO_2H$, fondent à 60°, 99° et 164° (A. 219, 270; 248, 64; 275, 160).

Acide o-vinylphénylacétique $CH_2:CH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. Les dérivés de cet acide, chlorés dans le noyau, prennent naissance par dédoublement des cétohydro-naphtalènes chlorés (B. 21, 3555).

B. Acides éthyléniques dont le carboxyle est fixé sur la chaîne non saturée acyclique. — Ces acides se forment par oxydation des alcools et des aldéhydes correspondants ou, à partir des acides saturés correspondants, par des méthodes identiques à celles de la série acyclique (t. I). Il existe une méthode synthétique beaucoup plus importante qui repose sur l'action simultanée du sel de sodium et de l'anhydride d'un acide gras sur une aldéhyde aromatique : c'est la *réaction de Perkin*.

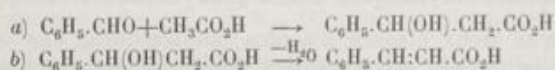
Historique. — Dès l'année 1856, Bertagnini a montré que l'on obtient de l'acide cinnamique en chauffant la benzaldéhyde avec le chlorure d'acétyle;

en 1863, W. H. Perkin prépara synthétiquement la coumarine, lactone de l'acide o-oxycinnamique (p. 461) en chauffant l'aldéhyde salicylique sodée avec l'anhydride acétique. En 1875, W. H. Perkin modifia cette réaction en faisant agir l'acétate de sodium et l'anhydride acétique sur l'aldéhyde salicylique. Sous cette forme, elle est connue sous le nom de *réaction de Perkin* et a reçu un développement considérable. Un grand nombre de chimistes l'ont ultérieurement étudiée et elle constitue une méthode synthétique extrêmement féconde. Le mécanisme en a été étudié par von Baeyer et O. R. Jackson, Conrad et Bischoff, Oglialoro et surtout par Fittig et ses élèves, Jayne et Slocum (A. 215, 97, 116; 227, 48) :

1. Par condensation des aldéhydes aromatiques avec les acides gras, l'atome de carbone sur lequel se trouve directement fixé le carboxyle s'unit à l'atome de carbone du groupement aldéhydique.

2. On n'a pas encore établi d'une façon précise si la réaction s'établit entre l'aldéhyde d'une part et le sel de sodium ou l'anhydride de l'acide d'autre part, car en partant du mélange de l'anhydride et du sel de Na de deux acides différents, on obtient des mélanges en proportions variables des deux acides que la théorie permet de prévoir; comp. B. 34, 918.

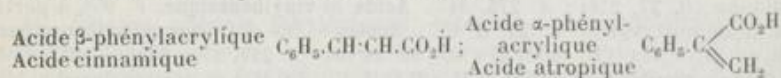
3. La condensation s'effectue en deux phases : a) combinaison de l'aldéhyde et de l'acide par une sorte d'aldolisation avec formation d'un β -oxy-acide; b) déshydratation de l'acide alcool obtenu avec formation d'un acide éthylénique. Dans certains cas, la réaction s'arrête à la première phase :



Un deuxième procédé de préparation synthétique des acides éthyléniques repose sur la condensation des aldéhydes aromatiques avec les éthers sels en présence d'éthylate de sodium ou de sodium métallique (Claisen, B. 23, 976; 38, 1953) :



Acides phénylacryliques. — La théorie permet de prévoir deux isomères, les acides α - et β -phénylacryliques qui sont également connus sous les noms d'acide cinnamique et d'acide atropique :



Acide cinnamique, acide β -phénylacrylique, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (formule spatiale, v. p. 456), F. 133°, E. 300°; il est contenu dans les baumes du Pérou et de Tolu, dans le styrax (v. alcool cinnamique, p. 449), dans un certain nombre de résines benzoïques et, à côté des acides α - et β -truxilliques et de l'acide allocinnamique, dans les acides résultant du dédoublement des alcaloïdes secondaires de la cocaïne.

Modes de formation. L'acide cinnamique se forme : 1. par oxydation de l'alcool et de l'aldéhyde correspondants; 2. par réduction de l'acide phénylpropionique à l'aide de poudre de zinc et d'acide acétique (B. 22, 1181); 3. synthétiquement à partir de la benzaldéhyde : a) par action d'acétate de sodium et d'anhydride acétique, b) par action de l'éther acétique et de l'éthylate de sodium (v. plus haut), 4. en chauffant le chlorure de benzy-

lidène avec l'acétate de sodium, réaction utilisée pour la fabrication industrielle de l'acide cinnamique (B. 15, 969) ; 5. par action de la chaleur sur l'acide benzylidènemalonique (p. 474) ; 6. son éther phénylique prend naissance par action de la chaleur sur le fumarate de phényle (p. 217) ; 7. par déshydratation de l'acide β -phénylhydrarylique synthétique.

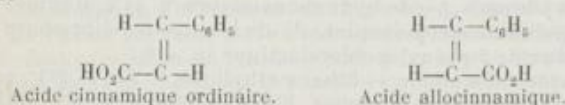
Propriétés physiques et chimiques. — L'acide cinnamique cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles, et dans l'alcool en prismes volumineux. Il se dissout dans 3.500 parties d'eau à 17°, mais facilement dans l'eau chaude. On le purifie par distillation sous pression très réduite ou par cristallisation dans la benzine de pétrole (A. 188, 194). Le perchlorure de fer détermine dans la solution des sels de l'acide cinnamique un précipité jaune.

Les acides nitrique ou chromique l'oxydent en benzaldéhyde et acide benzoïque, le permanganate de potassium en acide phénylglycérique fondant à 141° (p. 418). Par fusion avec la potasse caustique, il se dédouble en acide benzoïque et acide acétique. Comme tous les acides non saturés, il fixe facilement l'hydrogène, les acides bromhydrique, iodhydrique, le brome, le chlore et l'acide hypochloreux avec formation d'acide hydrocinnamique (p. 306), d'acides β -bromo-, β -iodo-hydrocinnamiques (p. 417), d'acides phényl- α,β -dichloro-, α,β -dibromopropioniques, de dichlorure ou dibromure d'acide cinnamique et d'acide β -phényl- α -chlorolactique (p. 419).

Dérivés de l'acide cinnamique. — Ether méthylique, F. 33°, E. 263°; on le rencontre dans plusieurs espèces d'*Alpinia*. Ether éthylique, E. 271°. Ether phénylique, F. 72°, E. 206°, v. acide cinnamique. Ether pyrocatechique, F. 129° (B. 11, 1220; 18, 1945; 25, 3533). Ether benzylique, F. 30°, contenu dans le baume du Pérou (B. 2, 180). Ether styrylique, *styracine*, F. 14°. Chlorure, F. 35°, E. 154°. Anhydride, F. 130° (B. 27, 284). Amide, F. 441°. Anilide, F. 151°. Nitrile, F. 41°, E. 254° (B. 15, 2544; 27, R. 262).

Modifications labiles et polymères de l'acide cinnamique. — Comme pour les acides β -alcoylacryliques (t. I), on connaît, à côté des acides β -phénylacryliques stables ordinaires, les formes correspondantes labiles stéréoisomères, les **acides allocinnamiques**. L'acide allocinnamique lui-même possède la propriété caractéristique et tout à fait remarquable d'exister sous trois modifications chimiquement identiques, mais différentes au point de vue cristallographique et qui peuvent être transformées réciproquement l'une dans l'autre, soit par fusion, soit par cristallisation (Billmann, B. 42, 182, 1443). Parmi ces trois modifications, la première, F. 42°, est l'acide isocinnamique d'Erlenmeyer sen., la deuxième, F. 58°, l'acide isocinnamique de Lieberman et la troisième, F. 68°, l'acide allocinnamique de Liebermann; c'est l'acide F. 42° qui est le moins stable, mais c'est aussi celui que l'on obtient toujours, lorsqu'on se place dans des conditions déterminées, à partir des trois acides fondus ou dissous ou à partir des solutions de leurs sels par précipitation à l'aide des acides (B. 42, 4659; 43, 411). Il constitue le premier produit que l'on obtient dans toutes les réactions qui donnent naissance à l'acide allocinnamique et fournit, d'ailleurs, avec une extrême facilité les autres acides, en particulier le plus stable, c'est-à-dire l'acide F. 68°, au contact d'une trace d'un de ces acides. On obtient l'acide allocinnamique et, par suite, l'une ou l'autre des trois modifications : 1. par hydrogénation limitée de l'acide phénylpropolique (p. 467) à l'aide d'hydrogène et de palladium colloïdal (B. 42, 3930) ; 2. par réduction des acides allo- α - et allo- β -bromocinnamiques à l'aide de poudre de zinc en milieu alcoolique ; 3. par action des rayons ultraviolets sur une solution alcoolique d'acide cinnamique ordinaire (B. 42,

4869) ; 4. enfin, à côté d'acide cinnamique ordinaire, par action de la chaleur sur l'acide benzylidénemalonique. L'acide F. 58°, a été obtenu pour la première fois, à côté de l'acide cinnamique ordinaire, à partir des acides résultant du dédoublement des alcaloïdes secondaires de la cocaïne. L'acide allocinnamique, F. 68°, fournit un sel d'aniline F. 83°, difficilement soluble dans la ligroïne ; il se combine au chlore et au brome en fournissant différents produits d'addition : dichlorure et dibromure d'acide allocinnamique (p. 420). Par distillation sous pression ordinaire, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré ainsi que par exposition de sa solution benzénique à la lumière en présence d'une petite quantité d'iode, il s'isomérise en acide cinnamique ordinaire (B. 28, 1446). Par oxydation permanganique, on obtient l'acide phénylglycérique fondant à 121° (p. 418). Sous l'influence de l'acide sulfurique fumant, il conduit, au contraire de l'acide cinnamique ordinaire, par déshydratation et polymérisation successives, à la *truxone* (B. 31, 2095). Toutes ces propriétés et, avant tout, sa formation à partir de l'acide phénylpropionique et de l'acide β -bromallocinnamique conduisent à considérer l'acide allocinnamique comme la forme maléique ou *cis* et l'acide cinnamique ordinaire comme l'isomère fumarique ou *trans* de l'acide β -phénylacrylique



Cette conception concorde d'une part avec les propriétés des acides *o*-oxycinnamiques (p. 462) dont la configuration spatiale résulte de leur plus ou moins grande tendance à se déshydrater et, d'autre part, avec la propriété que possède l'acide allocinnamique, au contraire de l'acide cinnamique, de fournir avec les sels de Hg un produit d'addition répondant à la formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CHHg}\cdot\text{COO}$; cette propriété, d'après les recherches effectuées sur d'autres acides éthyléniques bibasiques *cis-trans*, appartient uniquement aux formes maléiques (B. 43, 568).

L'acide cinnamique à l'état solide exposé à la lumière se transforme en son polymère, l'acide α -truxillique $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_2\text{COOH})_2$ (B. 35, 2908, 4128) qui se rencontre également à côté des acides β -, γ - et δ -truxilliques dans les alcaloïdes secondaires de la cocaïne ; les acides truxilliques régénèrent par distillation l'acide cinnamique ordinaire et peuvent être considérés comme des acides diphényltétraméthylènedicarboniques (comp. p. 15). Il est à remarquer que le passage de l'acide cinnamique à l'acide truxillique n'est pas accompagné d'une variation d'énergie : en effet, la chaleur de combustion reste identique pour ces deux acides (Z. physik. Ch., 48, 345).

Acides cinnamiques substitués dans les chaînes latérales. — a) Acides phénylacryliques monohalogénés. La théorie permet de prévoir l'existence de deux acides phénylmonochloracryliques, et l'on connaît en outre deux modifications de chacun de ces isomères de structure (v. plus haut). On les distingue sous les noms d'acides α - et β -chlorocinnamiques d'une part et, d'autre part, d'acides allo- α - et allo- β -chlorocinnamiques (B. 22, R. 741 ; A. 287, 1).

Acide α -chlorocinnamique $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, F. 137° ; il se forme : 1. par action de la potasse alcoolique sur l'acide phényl- α,β -dichloropropionique, 2. par condensation du monochloracétate de sodium et de l'anhydride acétique avec la benzaldéhyde, 3. par condensation de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium avec l'acide phényl- α -chlorolactique, 4. par oxydation chro-

mique de l'aldéhyde correspondante (B. 24, 249). **Acide allo- α -chlorocinnamique**, F. 141°; on l'obtient à côté d'acide α -chlorocinnamique par le mode de formation 1.

Acide β -chlorocinnamique $C_6H_5.CCl:CH.CO_2H$, F. 132,5° et **acide allo- β -chlorocinnamique**, F. 142°; ils se forment par fixation d'acide chlorhydrique sur l'acide phénylpropionique.

Acide α -bromocinnamique $C_6H_5.CH:CH.Br.CO_2H$, F. 130° et **acide allo- α -bromocinnamique**, F. 120° (acide β -bromocinnamique de Glaser); on les obtient par action de la potasse alcoolique sur l'acide phényldibromopropionique (comp. C. 1903 II, 114). Ce dernier acide se transforme, par action de la chaleur, en acide α -bromocinnamique de point de fusion plus élevé et conduit, par action de la poudre de zinc en milieu alcoolique, à l'acide allocinnamique. Tous deux se transforment par oxydation en benzaldéhyde.

Acide β -bromocinnamique $C_6H_5.CBr:CH.CO_2H$, F. 133° et **acide allo- β -cinnamique**, F. 158,5°; on les obtient simultanément par fixation d'acide bromhydrique sur l'acide phénylpropionique. L'acide *allo-* se transforme sous l'influence de la chaleur en acide β -bromocinnamique fondant plus bas et fournit par réduction l'acide *allocinnamique*, à côté d'acide cinnamique.

Acide β -iodocinnamique $C_6H_5.CI:CH.CO_2H$; il se forme par ioduration de l'acide cinnamique en milieu pyridique (C. 1899 II, 527).

b) Acides phénylacryliques dihalogénés. Ils prennent naissance par fixation des halogènes sur l'acide phénylpropionique. **Acide dichlorocinnamique** $C_6H_5.CCl:C(Cl).CO_2H$, F. 120° (B. 25, 2665). **Acides α - et β -dibromocinnamiques**, F. 139° et 100° (B. 25, 2665). **Acide diiodocinnamique**, F. 121° (B. 24, 4113).

c. **Acide α -aminocinnamique** $C_6H_5.CH:C(NH_2).CO_2H$; cet acide se décompose lorsqu'on le chauffe rapidement vers 240-250° avec formation de phénylvinylamine. Son chlorhydrate s'obtient en chauffant l'anhydride benzoylaminocinnamique (v. plus loin) avec de l'acide chlorhydrique à 120°. L'acide lui-même se forme par action d'acétate ou de carbonate de soude sur son chlorhydrate. L'amide d'un acide α -aminocinnamique isomère (?), F. 160°, prend naissance par action de l'ammoniaque sur l'éther phényldibromopropionique ou éther α -bromocinnamique (B. 29, R. 795).

Acide α -acétamidocinnamique $C_6H_5.CH:C(NHCOCH_3).CO_2H + 2H_2O$. Il se forme par action de la soude caustique sur son anhydride et fond anhydre à

190° en se décomposant. **Anhydride α -acétamidocinnamique** $C_6H_5.CH:C.N:CCH_3$, F. 146°; on l'obtient par action de l'anhydride acétique sur l'acide phényl- α -aminolactique et aussi de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium sur le glyocolle et la benzaldéhyde. **Anhydride α -benzoylaminocinnamique**, F. 165°; il se forme par condensation de l'acide hippurique et de la benzaldéhyde avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium (p. 313); chauffé avec les alcalis étendus, il se transforme en **acide α -benzoylaminocinnamique** $C_6H_5.CH:(NHCOC_6H_5)COOH$ qui, chauffé au-dessus de son point de fusion, se décompose avec formation de phénylacétaldéhyde et se dédouble, sous l'action d'un excès d'alcali, en benzamide et acide phénylpyruvique (p. 425) (B. 33, 2036). **Anhydride p-oxybenzoyl-aminocinnamique**, F. 173°, à partir de la p-oxybenzaldéhyde, de l'acide hippurique, etc...; l'acide correspondant est réduit par l'amalgame de sodium en benzoyltyrosine (p. 416).

Acides cinnamiques substitués dans le noyau benzénique. — Ces acides sont isomères des dérivés de l'acide cinnamique correspondant substitués dans la chaîne latérale.

1. Acides cinnamiques monohalogénés. — Ils prennent naissance à partir des trois acides nitrocinnamiques (B. 16, 2040 ; 18, 961 ; 25, 2109).

Acides o-, m-, p-chlorocinnamiques, F. 200°, 176° et 241°.

Acides o- et m-bromocinnamiques, F. 212° et 178°.

Acides o-, m-, p-iodocinnamiques, F. 213°, 181° et 255°.

2. Acides nitrocinnamiques. — Lorsqu'on fait agir sur l'acide cinnamique de l'acide nitrique, D. 1,5, on obtient, à côté d'acide p-nitrocinnamique, 60 p. 100 d'acide o-nitrocinnamique ; ces deux acides se séparent facilement grâce à la faible solubilité dans l'alcool de l'éther éthylique de l'acide p-nitré. Les éthers éthyliques purs, saponifiés par le carbonate de soude ou l'acide sulfurique étendu, fournissent les acides purs (A. 212, 422, 450 ; 221, 265). En outre, les trois acides cinnamiques isomères s'obtiennent à partir des mononitrobenzaldéhydes (p. 289) par la réaction de Perkin (p. 453).

Acides o-, m-, p-nitrocinnamiques, F. 240°, 197° et 286°.

o-, m-, p-Nitrocinnamates d'éthyle, F. 44°, 78°, 138°.

Les trois acides nitrocinnamiques fournissent par oxydation les trois nitrobenzaldéhydes (p. 289) et les trois acides nitrobenzoïques (p. 330).

Les acides o-, m- et p-nitrocinnamiques fournissent par nitration plus profonde les acides dinitrocinnamiques qui renferment un groupement NO₂ dans la chaîne latérale (v. plus loin) : l'acide o,p-dinitrocinnamique (NO₂)₂[2,4] C₆H₃CH:CHCOOH, F. 179°, se prépare à partir de l'o,p-dinitrobenzaldéhyde (p. 290) à l'aide de la réaction de Perkin (M. 23, 534). Acides m- et p-nitro-o-cinnamiques ; ils se décomposent à 230° et 220° (C. 1904, II, 1498).

Acides cinnamiques substitués à la fois dans la chaîne latérale et dans le noyau benzénique. — Acide α,m dinitrocinnamique NO₂[3]C₆H₃.CH:C(NO₂)CO₂H, action de l'acide sulfonitrique sur l'éther m-nitrocinnamique (A. 229, 224). Acide α,p-dinitrocinnamique, acide p-nitrophényl-α-nitroacrylique, à partir de l'acide p-nitrocinnamique (A. 229, 224). V. également ω,p-dinitrophényléthylène (p. 440), et p-aminophénylalanine (p. 445). Acides α- et β-nitro-o-aminocinnamiques F. 240° et 254°, à partir de l'acide o-aminocinnamique.

3. Acides aminocinnamiques. — Ces acides prennent naissance, par réduction à l'aide d'étain et d'acide chlorhydrique, des trois acides mononitrocinnamiques ; la réduction s'effectue plus aisément par le sulfate ferreux en solution alcaline (B. 15, 2294 ; A. 221, 266) : acides o-, m-, p-aminocinnamiques, F. 158°, 181° et 176°. Par action des hydracides à l'ébullition sur leurs dérivés diazofques, on obtient les acides halogénés précédemment décrits, par ébullition aqueuse, on obtient les acides o-, m-, p-coumariques (p. 462, 464).

Formation du carbostyryle. Au contraire de l'acide o-aminohydrocinnamique, l'acide o-aminocinnamique libre ne donne lieu, sous l'action directe de la chaleur, à aucune anhydrydation et se comporte de la même manière que l'acide o-coumarique. La formation d'un anhydride interne peut-être cependant réalisée en chauffant l'acide o-aminocinnamique avec l'acide chlorhydrique (B. 13, 2070) ou l'acide sulfurique 50 p. 100 (B. 18, 2395). L'anhydride qui prend ainsi naissance est le carbostyryle obtenu par Chiozza en 1852 par réduction de l'acide o-nitrocinnamique à l'aide de sulfure d'ammonium et que l'on peut envisager aussi bien comme un lactame que comme une lactime :

Forme lactame C₆H₄ $\begin{matrix} \{1\}CH:CH \\ \{2\}NH:CO \end{matrix}$, forme lactime C₆H₄ $\begin{matrix} \{1\}CH:CH \\ \{2\}N : C(OH) \end{matrix}$. La deuxième formule attribuée au carbostyryle la constitution d'une α-oxyquinoléine ; par suite, il sera étudié ultérieurement en même temps que la quinoléine, de même que les dérivés alcoylés correspondant aux deux formes.

Acide o-benzoylaminocinnamique $C_6H_5CONH.C_6H_4CH:CHCOOH$, F. 192°; on l'obtient par oxydation de la N-benzoyltétrahydroquinaldine (B. 25, 1263).

Acide o-éthylaminocinnamique, F. 125° (B. 15, 1423); sa nitrosamine, F. 150° (décomp.) se condense par réduction en *acide éthylisindazolacétique*.

4. **Acide o-hydrazinocinnamique** $NH_2NH.C_6H_4CH:CH.CO_2H$; il fond à 171° en se décomposant en indazol $C_6H_3 \begin{matrix} \text{CH.NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{matrix}$ (v. ce nom) et acide acétique. **Acide o-sulfohydrazino-cinnamique** $SO_3H.NH.NH.C_6H_4CH:CH.CO_2H$, action du sulfite de soude sur le chlorhydrate de l'acide o-diazocinnamique. Il se décompose, par action de l'acide chlorhydrique à chaud, en acide o-hydrazinocinnamique et lactame o-hydrazinocinnamique $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH:CH.CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N(NH}_2) \end{matrix}$, F. 127° (A. 221, 274).

5. **Acides sulfocinnamiques**. — Ces acides se préparent par action de l'acide sulfurique fumant sur l'acide cinnamique (A. 173, 8); le dérivé méta s'obtient synthétiquement à partir de l'acide m-benzaldéhyde-sulfonique (p. 22). L'acide p-sulfocinnamique se transforme, par réduction et élimination des groupements sulfoniques, en acide hydrocinnamique (B. 33, 2014; C. 1903 II, 438).

Acides cinnamiques homologues. — Les acides cinnamiques alcoylés dans le noyau benzénique se préparent par condensation des alcoylbenzaldéhydes avec l'acétate de sodium et l'anhydride acétique. Les trois aldéhydes toluïques conduisent aux **acides o-, m-, p-méthylcinnamiques** ou **acides β-o-, m-, p-tolylacryliques**, F. 169°, 115° et 196°. Le cuminol fournit l'**acide p-cuménylacrylique** $(CH_3)_2CH[4]C_6H_4CH:CH.CO_2H$, F. 158°. Ce dernier conduit par nitration, à côté d'acide p-nitré, à l'acide o-nitrocuménylacrylique qui donne lieu aux mêmes réactions de transformation que l'acide o-nitrocinnamique (B. 49, 255).

Acides α-alcoylcinnamiques. Ces acides se forment par condensation de la benzaldéhyde avec les propionate, butyrate, caproate de sodium, etc., et l'anhydride acétique (A. 227, 57; B. 34, 918).

Acide α-méthylcinnamique, *acide α-benzylidènepropionique*, *acide β-phénylméthacrylique* $C_6H_5.CH:C(CH_3)CO_2H$, 2 mod.: F. 82° et 74°, E. 288°; on l'obtient aussi par action du sodium sur le propionate de benzyle (v. p. 301) ou par déshydratation de l'acide α-méthyl-β-phénylhydracrylique (p. 417) (C. 1898 I, 674; B. 20, 617). **Acide phénylangélique**, *acide α-éthylcinnamique*, *acide α-benzylidène-nbutyrique* $C_6H_5.CH:C(C_2H_5)CO_2H$, F. 104° (B. 23, 978).

Acides β-alcoylcinnamiques. Ces acides prennent naissance par déshydratation des acides β-arylalcoylhydracryliques, produits de condensation des cétones aromatiques avec l'éther bromacétique en présence de zinc ou avec l'éther iodacétique en présence de magnésium (B. 40, 1589; 41, 5).

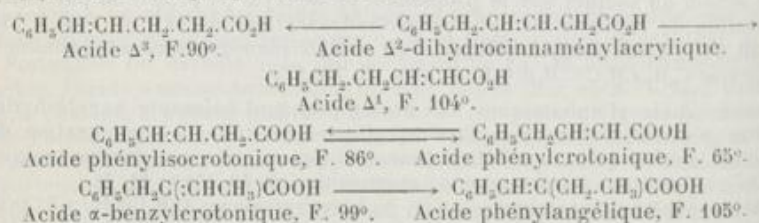
Acide β-méthylcinnamique, *acide β-phénylcrotonique* $C_6H_5C(CH_3):CHCOOH$, F. 98°, E. 11 167°; anilide, à partir de la dyprone-oxime, par la transposition de Beckmann (B. 37, 733). **Acides β-éthyl, β-n-propyl- et β-isobutylcinnamiques**: ils fondent à 95°, 94° et 86°.

Les acides éthyléniques homologues supérieurs s'obtiennent à partir des acides lactone-carboniques par élimination de CO_2 sous l'influence de la chaleur et par hydrogénation des acides diéthyléniques.

Acide γ-phénylisocrotonique, *acide β-benzylidènepropionique* $C_6H_5.CH:CH.CH_3$.

CO_2H , F. 86° , E. 302° (en se décomposant partiellement en eau et *α-naphtol*). On l'obtient à partir de l'acide phénylparaconique (p. 433) par élimination de CO_2 et transposition successive (C. 1899 I, 792) et par action de la chaleur sur l'acide phényltriméthylénetricarbonique $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{COOH})\begin{matrix} \text{CHCOOH} \\ \text{CHCOOH} \end{matrix}$ (B. 25, 1153); il se forme d'autre part par condensation de la benzaldéhyde avec l'acide malonique en présence de pyridine, par élimination de CO_2 et migration de la double liaison dans la molécule de l'acide benzylidénemalonique intermédiairement formé (v. plus loin) (A. 345, 244). L'acide γ -phénylisocrotonique fixe HBr en fournissant l'acide γ -phényl- γ -bromobutyrique qui, par action de carbonate de soude, se transforme à son tour en phénylbutyrolactone; on obtient également cette même lactone en faisant agir directement l'acide sulfurique étendu ou l'acide chlorhydrique sur l'acide phénylisocrotonique (p. 418); l'acide chlorhydrique concentré condense l'acide phénylisocrotonique en un acide lactonique polymère monobasique, F. 179° (B. 23, 3520). Acides α -et β -méthylphénylisocrotoniques, F. 110° et 112° (A. 255, 262). Acide Δ^2 -dihydrocinnaménylacrylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, F. 31° ; on l'obtient par action de l'amalgame de sodium sur l'acide cinnaménylacrylique (p. 469) ou de la chaleur sur les acides Δ^2 -et Δ^1 -cinnamylidénemaloniques. Acide α -benzylcrotonique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{COOH}$, F. 99° , déshydratation de l'acide α -benzyl- β -oxybutyrique.

L'action des alcalis sur les acides éthyléniques phénylés est tout à fait remarquable. Tandis que les acides non saturés β,γ acycliques s'isomérisent sous l'action des alcalis en acides non saturés α,β (t. I), les acides éthyléniques aromatiques donnent lieu simultanément à une migration de la double liaison au voisinage du groupement phényle (comp. transformation des Δ^2 -styrôlènes en Δ^1 -styrôlènes, p. 439). C'est ainsi, p. ex., que l'acide Δ^2 -dihydrocinnaménylacrylique fournit, par action de la soude caustique, un mélange des acides Δ^1 et Δ^2 (B. 38, 2742); dans les mêmes conditions, l'acide phénylcrotonique et l'acide benzylidénemalonique se transforment pour ainsi dire intégralement, par simple chauffage avec la pyridine, en acide phénylisocrotonique (v. plus haut), réaction partiellement réversible sous l'influence de la soude caustique à l'ébullition (A. 283, 309). L'acide α -benzylcrotonique, enfin, fournit, par fusion avec la potasse caustique, l'acide phénylangélique (J. pr. Ch. [2] 74, 334; comp. également A. 319, 144):



L'acide Δ^2 -dihydrocinnaménylacrylique s'obtient, en outre, par distillation de l'acide β -phényl- β -valérolactone- γ -carbonique.

Acide atropique, *acide α -phénylacrylique* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$, F. 106° . L'acide atropique isomère de l'acide cinnamique s'obtient en chauffant l'acide tropique (p. 413) et l'acide atrolactique (p. 413) avec l'acide chlorhydrique ou hydrate de baryte. Il est peu soluble dans l'eau froide, entraînable par la

vapeur d'eau, très soluble dans l'éther, le sulfure de carbone et le benzène. Le mélange chromique l'oxyde en acide benzoïque, les alcalis caustiques fondus en acide toluïque et acide formique. L'amalgame de sodium le transforme en acide hydratropique (p. 306), l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique en acides hydratropiques α -et β -halogénés (p. 414). Par fusion prolongée ou par action de l'eau ou de l'acide chlorhydrique à chaud, l'acide atropique se polymérise en deux acides isatropiques dimères, les *acides diatropiques* ($C_{10}H_8O_2$), F. 237° et 206°, qui possèdent peut-être avec l'acide atropique les mêmes relations que les acides truxilliques avec l'acide cinnamique (p. 456) (B. 28, 137).

Acide méthylatropique $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CH \cdot CH_3 \end{matrix}$, F. 135°; on l'obtient par condensation de l'acide phénylacétique avec la paraldéhyde sous l'influence de l'anhydride acétique (B. 19, R. 251).

Acide phénylallylacétique $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2) \cdot COOH$, E. 200°; on l'obtient à partir de l'acide phénylallylmalonique; son nitrile prend également naissance par condensation de l'iodure d'allyle avec le cyanure de benzyle en présence de soude caustique (B. 29, 2061).

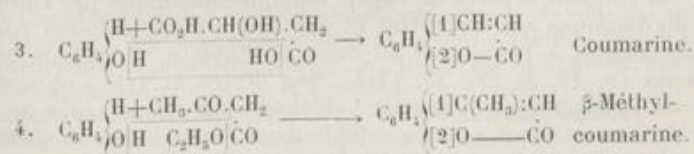
Acides phénols éthyléniques, acides oxyphényloléfine-carboniques.

A. Acides monophénols éthyléniques. — Modes de formation. Les acides phénols éthyléniques prennent naissance : 1. par ébullition de la solution aqueuse des dérivés diazoïques des acides aminoéthyléniques correspondants (B. 14, 479). 2. On les obtient synthétiquement en chauffant les aldéhydes-phénols avec les sels de sodium et les anhydrides des acides gras (Réaction de Perkin, p. 453, 458).

Les anhydrides internes ou δ -lactones de l'acide *o*-oxycinnamique, ou coumarines, s'obtiennent par les méthodes synthétiques suivantes (v. Pechmann) : 3. Condensation de l'acide malique avec le phénol en présence d'acide sulfurique : il se forme vraisemblablement comme produit intermédiaire dans cette réaction la semialdéhyde malonique qui se condense ultérieurement avec le phénol.

4. Condensation des phénols avec l'éther acétylacétique ou les éthers monoalcoylacétylacétiques sous l'influence de l'acide sulfurique.

Le phénol proprement dit ne fournit la méthylcoumarine par condensation avec l'éther acétylacétique qu'avec un très faible rendement. Les phénols polyvalents réagissent en général plus facilement que les phénols monovalents, principalement ceux qui renferment deux groupements OH en position méta (B. 34, 378, 421, 660; 40, 2731).



Les premiers termes des acides phénols éthyléniques sont les acides monoxycinnamiques que l'on obtient à partir des trois acides aminocinnamiques par la méthode de formation 1. Les acides *o*-oxycinnamiques pos-

sèdent une importance spéciale. Comme les acides cinnamiques, ils existent sous deux formes stéréoisomères : les *acides o-coumariques* correspondant à la forme *trans*-stable et les *acides coumariniques* correspondant à la forme *cis*-labile. Les acides coumariniques ne sont en général pas stables à l'état libre et se transforment spontanément, par élimination d'une molécule d'eau, en δ -lactones correspondantes, les *coumarines*. Par contre, leurs sels et leurs éthers oxydes, aussi bien les mono- que les dialcoyléthers oxydes, sont connus et sont isomères des combinaisons correspondantes des acides o-coumariques.

On désigne aussi les sels et les éthers de la coumarine sous le nom de sels de l'acide α -coumarique, les sels et les éthers oxydes de l'acide o-coumarique sous le nom de sels de l'acide β -coumarique.

Lorsqu'on substitue dans la coumarine l'atome d'H en position ortho par rapport à l'oxyhydryle phénolique par un groupement NO_2 , on obtient par l'intermédiaire des sels correspondants l'acide nitrocoumarinique libre qui se distingue de l'acide 3-nitrocoumarique par la facilité avec laquelle il se transforme, par élimination d' H_2O , en 3-nitrocoumarine. On attribue respectivement aux acides o-coumarique et coumarinique les deux formules spatiales suivantes qui permettent de se rendre compte de leur plus ou moins grande aptitude à la déshydratation (v. par contre, A. 254, 181) :



Comme dans le cas de l'acide cinnamique (p. 455), les acides o-coumariques stables et leurs dérivés se transforment facilement en acides coumariniques labiles, par exposition à la lumière ultraviolette, c'est-à-dire par un appoint approprié d'énergie. L'acide o-coumarique fournit directement dans ces conditions la coumarine (B. 44, 637). Sous l'influence des acides minéraux étendus ou par action de l'iode en solution sulfocarbonique, les acides o-alcoylcoumariniques se transposent en acides o-alcoylcoumariques à point de fusion plus élevé (C. 1907 I, 636).

Par exposition à la lumière à l'état solide, les acides o-coumariques se transforment en *acides biscoumariques* correspondant aux acides truxilliques (B. 37, 1383).

Acide o-oxycinnamique, acide o-coumarique $\text{HO}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH:CH.CO}_2\text{H}$. F. 208°, isomère de l'acide hydrocoumarinique, de l'acide phénylpyruvique, etc.; il est contenu dans le mélilot, *Metilolus officinalis*, à côté d'acide o-hydrocoumarique et dans les feuilles de saham (*Angrecum fragans*). On l'obtient à partir de l'acide o-aminocinnamique par l'intermédiaire du diazoïque correspondant et par action d'une solution concentrée de potasse à l'ébullition ou mieux d'éthylate de sodium sur la coumarine (B. 18, R. 28; 22, 1714). Son dérivé acétylé s'obtient par action de l'anhydride acétique sur l'aldéhyde salicylique sodée (p. 461).

L'acide o-coumarique est très soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, mais n'est pas entraînable par la vapeur d'eau. Il ne fournit pas de coumarine sous l'action de la chaleur mais bien l'acide acétyl-o-coumarique qui prend également naissance par action du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique. L'amalgame de sodium l'hydrogène en acide

o-hydrocoumarique ou acide mélilotique (p. 370); les alcalis le dédoublent en acide acétique et acide salicylique.

Acide 2-méthoxycinnamique $\text{CH}_3\text{O}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, F. 182°; on l'obtient par condensation de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium avec l'éther oxyde méthylique de l'aldéhyde salicylique et par transposition de l'acide méthylcoumarinique (v. ce nom). L'amalgame de sodium l'hydrogène en acide O-méthylmélilotique; le brome le transforme en acide O-méthyl dibromomélilotique. **o-Coumarate diméthylque** $\text{CH}_3\text{O}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{CH}_3$, E. 293°, action de l'alcool méthylique sur le chlorure de l'acide méthoxycinnamique. **Acide O-acétyl-o-coumarique** $\text{CH}_3\text{CO}.\text{O}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, F. 149°, condensation de l'aldéhyde salicylique avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium (B. 20, 284), v. coumarine.

Acide 3-nitrocoumarique $\text{NO}_2[3]\text{C}_6\text{H}_3[2](\text{OH})\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$; on l'obtient par action prolongée d'une solution de soude caustique à chaud sur l'éther oxyde diméthylque correspondant. Il ne subit aucune décomposition lorsqu'on le chauffe avec l'eau, l'alcool ou l'acide bromhydrique (différence avec l'acide 3-nitrocoumarinique). Ether oxyde méthylique, F. 193°, à partir de l'éther oxyde méthylique de l'aldéhyde 3-nitrosalicylique et action du carbonate de soude sur l'éther oxyde-éther sel diméthylque, F. 88° (v. plus haut). L'éther diméthylque prend naissance par action de l'iodure de méthyle sur le sel d'argent de l'éther oxyde méthylique (B. 22, 1710).

Coumarine C_9H_6 , $\begin{matrix} \text{[1]CH:CH} \\ \text{[2]O—CO} \end{matrix}$, F. 70°, E. 290°; on la trouve dans la reine des bois, *Asperula odorata*, dans les fèves Tonka de *Dipterix odorata*, dans le mélilot, *Melilotus officinalis*, et dans un grand nombre d'autres plantes. On l'obtient synthétiquement : 1. par action de la chaleur sur l'acide acétyl-o-coumarique (B. 10, 287), produit de condensation de l'anhydride acétique avec l'aldéhyde salicylique sodée (A. 147, 230), ou de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium sur l'aldéhyde salicylique (Perkin sen., B. 8, 1599); 2. par action de l'acide malique et de l'acide sulfurique sur le phénol (p. 461); 3. par réduction de la β -chloro- ou de la β -bromocoumarine (v. plus loin). Elle possède l'odeur agréable de la reine des bois dont elle sert à préparer l'essence artificielle.

La coumarine est assez soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et l'éther. Elle se dissout dans la potasse aqueuse avec une coloration jaune; il se forme tout d'abord dans cette réaction du coumarinate de potassium que CO_2 même dédouble en régénérant la coumarine. Par action de la potasse concentrée à l'ébullition, elle se transforme en coumarate de potassium. L'amalgame de sodium en milieu aqueux la réduit en acide mélilotique (p. 370), le sodium et l'alcool en alcool o-oxyhydrocinnamique (B. 39, 2856). Chauffée avec une solution alcoolique aqueuse de cyanure de potassium, elle fixe l'acide cyanhydrique et le produit d'addition obtenu se saponifie en acide o-oxyphénylsuccinique (p. 431) (A. 233, 366). Action des dérivés organomagnésiens mixtes sur la coumarine, v. 37, 489.

Coumarinate monométhylque, F. 88° et **coumarinate diméthylque**, E. 275°; on les obtient en chauffant la coumarine de sodium avec l'iodure de méthyle à 150°. Ces deux combinaisons se transforment, sous l'action de la chaleur, en dérivés correspondants de l'acide o-coumarique à partir desquels on peut les obtenir par exposition à la lumière ultra-violette. **Coumaroxime**, E. 131° (B. 19, 1662); on l'obtient par action de l'hydroxylamine sur la thiocoumarine.

Dibromocoumarine $C_9H_6O_2Br_2$, F. 103°; elle se forme par action du brome sur la coumarine en milieu sulfocarbonique; la potasse alcoolique la transforme en α -bromocoumarine $C_9H_5^{[1]CH:CH}^{[2]O-CO}Br$; toutes deux fournissent, par action de la potasse alcoolique à l'ébullition, l'acide coumarinique (v. ce nom). **Thiocoumarine** $C_9H_5^{[1]CH:CH}^{[2]O-CS}$, F. 101°, aiguilles jaune d'or, action de P_2S_5 sur la coumarine ou sur l'acide o-coumarique (B. 19, 1661).

Acide 3-nitrocoumarinique $NO_2[3]C_9H_3^{[1]CH:CH}^{[2]OH}COOH$; il fond à 150°, lorsqu'on le chauffe rapidement, en perdant de l'eau et se transforme, lorsqu'on le chauffe légèrement avec l'eau ou l'alcool, en anhydride correspondant: la 3-nitrocoumarine, d'où on peut le régénérer par action du carbonate de soude à l'ébullition. L'acide cristallise en longs prismes jaunes. L'iodure de méthyle réagit sur son sel d'argent en conduisant au 3-nitrocoumarinate diméthylque.

Coumarines homologues. — Les α -alcouylcoumarines s'obtiennent par le mode de formation 2 (p. 461) à partir des anhydrides propionique, butyrique, isovalérique et des sels de sodium correspondants; les β -alcouylcoumarines se forment par condensation de l'éther acétylacétique avec le phénol en présence d'acide sulfurique (B. 17, 2188) (méthode 4 p. 461). P_2S_5 réagit sur les α -alcouylcoumarines en fournissant des alcouylthiocoumarines (v. plus haut) qui se combinent à l'hydroxylamine en conduisant à des α -alcouylcoumaroximes (v. plus haut) (B. 24, 3459). α -Méthylcoumarine $C_9H_7^{[1]CH:C(CH_3)}^{[2]O-CO}$, F. 90°. β -Méthylcoumarine $C_9H_7^{[1]C(CH_3):CH}^{[2]O-CO}$, F. 82° (B. 34, 421).

Autres coumarines homologues, v. B. 39, 871; 44, 830; A. 367, 232; C. 1906 I, 933; 1908 II, 790; 1909 I, 373.

p-Amino- β -méthylcoumarine, mono- et diméthylamino- β -méthylcoumarine, F. 230°, 123° et 143°, condensation des amino-, monométhyl- et diméthylaminophénols avec l'éther acétylacétique (B. 30, 277; 32, 3690).

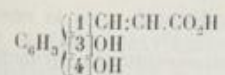
Acide m-coumarique $HO[3]C_9H_3:CH:CH.CO_2H$, F. 191°; il se forme à partir de l'acide m-aminocinnamique et de la m-oxybenzaldéhyde (B. 15, 2049, 2297). **Acides nitro-m-coumariques**, v. B. 22, 292. **Acide o-amino-m-coumarique**, électrolyse de l'acide o-nitrocinnamique (B. 27, 1936).

Acide p-coumarique $HO[4]C_9H_3:CH:CH.CO_2H$, F. 206°; on l'obtient: 1. à partir de l'acide p-aminocinnamique, 2. à partir de la p-oxybenzaldéhyde, 3. par ébullition de l'extrait d'aloès en présence d'acide sulfurique (B. 20, 2528) et 4. par dédoublement d'un glucoside, la *naringine* (v. ce nom). **Acide méthyl-p-coumarique**, F. 171°, à partir de l'anisaldéhyde. **Acide α -benzoylamino-p-coumarique**, acide p-oxy- α -benzoylamino-cinnamique, v. p. 416.

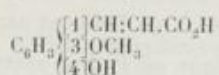
Les éthers oxydes phénoliques des acides coumariques soumis à l'action de l'acide bromhydrique, puis du carbonate de soude, perdent CO_2 en conduisant à des éthers oxydes de phénols non saturés, comp. o- et p-vinylanisol p. 444, de la même manière que le styrolène conduit à l'acide β -bromhydrocinnamique (p. 439). **Acide β ,p-méthoxyphénylméthacrylique** $CH_3O[4]C_9H_3:CH:C(CH_3)COOH$, F. 154°, condensation de l'anisaldéhyde avec l'acide propionique; il se dédouble sous l'influence de la chaleur en CO_2 et anéthol (p. 445).

B. Acides diphénols éthyléniques. — Parmi les acides dioxy-cinnamiques connus, l'acide caféique ou acide 3,4-dioxy-cinnamique qui correspond à l'acide protocatéchique (p. 370) et l'acide ombellique ou acide 2,4-dioxy-cinnamique jouissent d'une importance spéciale parce qu'ils se rencontrent, soit à l'état libre, soit sous forme de dérivés, dans un certain nombre de végétaux ou qu'ils constituent les produits de dédoublement d'un certain nombre de matières végétales ; l'acide 3-méthylcaféique ou acide férulique peut être transformé en vanilline (p. 356).

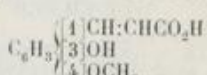
Acide caféique, acide β-3,4-dioxyphénylacrylique, acide 3,4-dioxy-cinnamique : cet acide et ses éthers oxydes méthyliques et méthyléniques se transforment par réduction en acide hydrocaféique et en éthers oxydes correspondants (p. 373), par oxydation en acide protocatéchique et éthers oxydes correspondants. Lorsqu'on oxyde les dérivés acétylés des deux acides O-méthylcaféiques à l'aide de permanganate de potassium, on obtient tout d'abord les dérivés acétylés des deux aldéhydes O-méthylprotocatéchiques. Les acides caféiques et leurs éthers oxydes se préparent synthétiquement à l'aide de la réaction de Perkin (p. 453) appliquée à l'aldéhyde protocatéchique et à ses éthers oxydes. Fondus avec la potasse caustique, l'acide caféique et ses éthers oxydes fournissent un mélange d'acide protocatéchique et d'acide acétique.



Acide caféique, F. 213°.



Acide férulique, F. 169°
fournit de la vanilline.



Acide isoférulique, F. 228°
fournit de l'isovanilline.

L'acide caféique s'obtient par action de la potasse caustique à l'ébullition sur l'acide caféannique (p. 376) et se trouve à l'état naturel dans la ciguë *Cicuta virosa* (B. 17, 1922). Le perchlorure de fer colore sa solution en vert, puis, par addition de carbonate de soude, en rouge foncé.

Acide férulique, acide m-méthoxy-p-oxy-cinnamique ; il est contenu dans la résine *Asa fetida* et a été obtenu à partir de la vanilline, ainsi qu'à partir de l'acide m-méthoxy-p-nitrocinnamique, produit d'action de l'acide nitrique sur l'éther méthoxycinnamique (B. 18, R. 682). Dérivé acétylé, F. 196°.

Acide isoférulique, acide m-oxy-p-méthoxycinnamique, acide hespéritique ; il a été obtenu en premier lieu par dédoublement d'un glucoside, l'hespéridine (v. ce nom). Ses deux éthers oxydes méthyliques se forment par méthylation ménagée de l'acide caféique : on obtient principalement, dans cette réaction, l'acide isoférulique. Dérivé acétylé, F. 199°.

Acide diméthylcaféique $(\text{CH}_3\text{O})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH:CH.CO}_2\text{H}$, F. 181° (B. 14, 959 ; C. 1903 I, 380 ; 1904 I, 724).

Acide pipéronylacrylique $(\text{CH}_2\text{O})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH:CH.CO}_2\text{H}$, F. 232° (B. 34, 1469).

Acide diacétylcaféique $(\text{CH}_3\text{CO})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH:CH.CO}_2\text{H}$, F. 190° (B. 11, 686).

Acide α-homocaféique, acide [3,4]-dioxy-α-méthylcinnamique, F. 193° ; son éther oxyde monométhylique, l'acide **homoférulique** $(\text{CH}_3\text{O})(\text{OH})[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH:C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, F. 168° ; fournit, lorsqu'on le chauffe au rouge avec la chaux, de l'isoeugénol (p. 446) (B. 15, 2063).

Acide α-hydropipérique $(\text{CH}_2\text{O})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH:CH.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, F. 78° ; on l'obtient par action de l'amalgame de sodium sur l'acide pipérique (p. 469).

Il se transforme, par action de la soude caustique à l'ébullition (p. 460), en l'acide β-hydropipérique $(\text{CH}_2\text{O})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH:CH.CO}_2\text{H}$, F. 131°. L'acide

β se transforme, sous l'action de l'amalgame de sodium, en acide piperhydronique $(\text{CH}_2\text{O})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$, F. 98°.

Acide ombellique, *acide [2,4]-dioxycinnamique* $(\text{HO})_2[2,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}_2\text{H}$; il prend naissance par action de la potasse caustique à l'ébullition sur l'ombelliférone et se décompose vers 240°; l'**acide [2,4]-diméthoxycinnamique**, F. 184°, s'obtient en appliquant la synthèse de Perkin à l'aldéhyde diméthylrésorcylrique (C. 1903 I, 580; 1904 I, 724).

Ombelliférone, *4-oxycoumarine* $\text{HO}[4]\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} (1)\text{CH}:\text{CH} \\ (2)\text{O}-\text{CO} \end{matrix}$, F. 240°; ses solutions sont fluorescentes (B. 31, 513, 1189). Elle se rencontre dans l'écorce de garou ou bois gentil (*Daphne mezereum*) et s'obtient par distillation de différentes résines d'ombellifères, telles que le *Galbanum*, l'*Asa fetida*. On l'obtient synthétiquement à partir de l'aldéhyde β -résorcylrique (mode de formation 2) et par condensation de la résorcine avec l'acide malique (mode de formation 3, p. 461). Elle possède une odeur analogue à celle de la coumarine et se comporte comme elle vis-à-vis de la potasse caustique. Ses éthers oxydes alcooliques donnent lieu à des phénomènes d'isomérisation analogues à ceux qui ont été décrits à propos de l'acide o-coumarique et de la coumarine (p. 463) (B. 19, 1778).

β -Méthylombelliférone, *4-oxyl- β -méthylcoumarine*, *résocyanine* $\text{HO}[4]\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} (1)\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH} \\ (2)\text{O}-\text{CO} \end{matrix}$, F. 183°; on l'obtient par condensation de la résorcine avec l'éther acétylacétique ou l'éther acétylcyanacétique en présence d'acide sulfurique ainsi qu'à partir de la p-aminométhylcoumarine (p. 464) (B. 26, R. 314); elle fournit par fusion avec la potasse caustique la résacétophénone (p. 359); **nitro-** et **aminométhylombelliférone**, v. B. 34, 660. **α, β -Diméthylombelliférone**, F. 256° (B. 16, 2127).

Les composés correspondants s'obtiennent à partir de l'orcine par les modes de formation 3 et 4 (p. 461) (B. 17, 1649, 2188).

Acide 2,5-dioxycinnamique, F. 207°, oxydation permanganique en milieu alcalin de l'acide o-coumarique (C. 1907 II, 901).

3-Oxycoumarine, F. 280-285°, et **5-oxycoumarine**, F. 249°; elles prennent naissance par condensation de la pyrocatechine et de l'hydroquinone avec l'acide malique en présence d'acide sulfurique (B. 18, R. 333). **5-Oxyl- β -méthylcoumarine**, F. 243°, condensation de l'hydroquinone avec l'éther acétylacétique en présence de SO_2H_2 (B. 40, 2734).

C. Acides trioxycinnamiques. — Les anhydrides internes ou δ -lactones des acides trioxycinnamiques sont la **daphnétine**, [3,4]-*dioxycoumarine*, F. 235° et l'**esculétine**, [4,5]-*dioxycoumarine*, produits de dédoublement de deux glucosides isomères, la daphnine (v. ce nom) et l'esculine (v. ce nom); on les obtient par voie synthétique en condensant respectivement la pyrogallol-aldéhyde et l'oxyhydroquinone-aldéhyde (p. 358) avec l'anhydride acétique et l'acétate de soude (B. 32, 287). Les acides trioxycinnamiques correspondant à ces dioxycoumarines, l'**acide esculétique** et l'**acide daphnétique**, sont uniquement connus sous forme d'acides éthers oxydes et d'éthers sels-éthers oxydes. Les éthers oxydes triéthyliques donnent naissance, par oxydation permanganique, aux acides triéthoxybenzoïques qui se transforment par élimination d'acide carbonique en triéthoxybenzènes (B. 15, 2082; 17, 1806; 20, 1119).

Méthylesculétine, *4-oxyl-5-méthoxycoumarine*, F. 203°, identique à l'acide gel-

semique de *Gelsemium sempervirens* et à l'acide chrysotropique de *Atropa Belladonna* (C. 1898 II, 635; B. 31, 1189).

β -Méthylesculétine, [4,5]-dioxo- β -méthylcoumarine, F. 270°, condensation du triacétate d'oxyhydroquinone avec l'éther acétylacétique en présence d' SO_2H_2 (B. 34, 423).

Acide sinapique, acide oxydiméthoxycinnamique $(\text{CH}_3\text{O})_2[3,5](\text{OH})[4]\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}$: CHCOOH , F. 192°; on le retire des graines de moutarde blanche et on l'obtient synthétiquement en appliquant la réaction de Perkin à l'aldéhyde syringique (p. 358) (B. 36, 1031). **Acide méthylsinapique**, acide [3,4,5]-triméthoxycinnamique, F. 124°, à partir de l'aldéhyde triméthylgallique (B. 41, 2531).

[4,6]-**Dioxycoumarine**, F. 273°, application de la réaction de Perkin à l'aldéhyde phloroglucique. Elle conduit par méthylation au citroptène:

Citroptène, limettine, [4,6]-diméthoxycoumarine, F. 147°, méthylation de la [4,6]-dioxycoumarine (v. ci-dessus); on l'extrait des huiles essentielles d'un certain nombre d'espèces de *Citrus* (C. 1904 II, 105).

D. Acides tétraoxycinnamiques. — La fraxétine, F. 227°, produit de dédoublement d'un glucoside, la fraxine (v. ce nom), renferme l'éther oxyde monométhylque d'une trioxycoumarine. Les isomères de la fraxétine que l'on obtient aussi synthétiquement sont connus (B. 27, R. 130; 29, R. 293).

9. Acides acétyléniques, acides phénylacétylénecarboniques. — **Acide phénylpropiolique** $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$, F. 136°; on l'obtient par action de la potasse alcoolique à l'ébullition sur les acides α - et β -bromocinnamiques, par action de CO_2 sur le phénylacétylène sodé (p. 442) (Glaser, 1870, A. 154, 140), par action de CO_2 et de Na sur l' ω -bromostyrolène (p. 440). On le prépare par action de la potasse alcoolique à l'ébullition sur le dibromure de l'acide cinnamique ou de son éther éthylique (p. 435) (B. 34, 3647; 36, 902). Chauffé à 120° avec de l'eau, il se décompose en phénylacétylène et CO_2 . Chauffé avec l'anhydride acétique ou par action de POCl_3 , l'acide phénylpropiolique se transforme en anhydride 1-phénylnaphtalène-2,3-dicarbonique (B. 40, 3372; C. 1908 II, 1357). L'éther phénylpropiolique, d'une manière analogue, se polymérise, lorsqu'on le chauffe à 200°, en éther phénylnaphtalènedicarbonique (B. 40, 3839) (comp. formation de l'acide trimésique à partir de l'acide propiolique, p. 398).

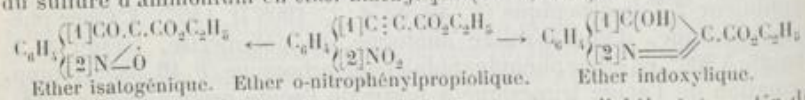
Sous l'influence de l'amalgame de sodium, l'acide phénylpropiolique fixe de l'hydrogène en se transformant en acide hydrocinnamique (p. 306); la poudre de zinc et l'acide acétique, ou le sodium et l'alcool l'hydrogènent en acide cinnamique (B. 22, 1181), l'hydrogène en présence de platine colloïdal le réduit en acide allocinnamique (B. 42, 3930); les acides chlorhydrique et bromhydrique se fixent sur sa liaison acétylénique en conduisant aux acides cinnamiques et allocinnamiques β -halogénés (p. 457). Il se combine aux halogénés en donnant naissance aux acides phénylacryliques dihalogénés (p. 457), à l'hydrate d'hydrazine et à la phénylhydrazine en fournissant la 3-phénylpyrazolone (v. ce nom) et la 1,3-diphénylpyrazolone (B. 27, 783); d'une manière analogue, l'acide phénylpropiolique se combine à d'autres bases organiques (C. 1900 I, 547; 1908 I, 233) ainsi qu'aux dérivés sodés des β -dicétones, des éthers acétylacétique et malonique. Dans cette dernière réaction, il se forme un acide tribasique qui perd CO_2 en donnant naissance à l'acide phénylglutaconique (p. 477) (B. 27, R. 163; C. 1899 II, 608). Sous l'action des alcoolates

de sodium à chaud, il fixe 1 ou 2 mol. d'alcool en conduisant aux éthers β -alcoycinnamiques (p. 472) ou aux dialcoylacétals de l'éther benzoylacétique (C. 1904 I, 659; 1906 I, 1551). Le nitrile phénylpropiolique se combine à une molécule d'une amine primaire ou secondaire en donnant naissance aux nitriles β -alcoylaminocinnamiques, par exemple $C_6H_5C(NHCH_3):CH.CN$, qui, par action des acides, mettent l'amine en liberté en se transformant en benzoylacétonitrile (C. 1906 II, 1842).

Phénylpropiolate d'éthyle $C_6H_5C:C.CO_2C_2H_5$, E. 22 453°; il se forme aussi par condensation de l'éther chlorocarbonique avec le phénylacétylène sodé et se transforme facilement par fixation d'eau en éther benzoylacétique (p. 426) (A. 308, 280). Nitrile phénylpropiolique $C_6H_5C:CCN$, F. 39°; on l'obtient par déshydratation de l'amide à l'aide de P_2O_5 , par action du cyanogène sur le phénylacétylène sodé, ou de l'anhydride acétique sur l'oxime de l'aldéhyde phénylpropargylique (B. 36, 3671). Chlorure, E. 25 131°. Amide, F. 102° (B. 25, 3537; 29, H. 795; C. 1906 I, 651).

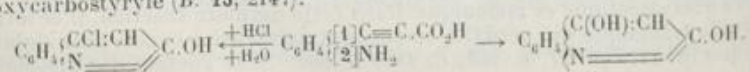
Acide o-nitrophénylpropiolique; cet acide, qui se décompose à 150°, se prépare par action de la potasse alcoolique à l'ébullition sur le dibromure de l'éther o-nitrocinnamique (Baeyer, A. 212, 140); son sel d'argent détone à chaud sous l'influence de la chaleur. Sous l'influence de l'eau à l'ébullition, il se décompose en CO_2 et o-nitrophénylacétylène; sous l'influence des alcalis à l'ébullition, il fournit de l'isatine. L'acide o-nitrophénylpropiolique se dissout dans l'acide sulfurique concentré en se transformant en acide isatogénique isomère qui se dédouble immédiatement en CO_2 et isatine. Par action des agents de réduction alcalins à chaud, par exemple glucose et potasse caustique ou xanthogénate de potassium, ou par action de l'hydrogène sulfuré et du sulfate ferreux, il se transforme en indigo (v. ce nom) (1880 Baeyer, B. 13, 2259).

o-Nitrophénylpropiolate d'éthyle, F. 60°; il prend naissance par étherification de l'acide à l'aide d'alcool et d'acide chlorhydrique et se transforme par dissolution dans l'acide sulfurique en éther isatogénique isomère, sous l'influence du sulfure d'ammonium en éther indoxylique (B. 14, 1741):



Acide p-nitrophénylpropiolique, F. 198° (décomp.); on l'obtient à partir du dibromure de l'éther p-nitrocinnamique. Sous l'influence de l'eau à l'ébullition, il se dédouble en CO_2 et p-nitrophénylacétylène (p. 442). Chauffé avec l'acide sulfurique à 100°, il conduit à la p-nitroacétophénone (p. 297). Son éther éthylique, F. 126°, se transforme par action de l'acide sulfurique à 35° en acide p-nitrobenzoylacétique (p. 427).

Acide o-aminophénylpropiolique, F. 129° avec décomposition en CO_2 et o-aminophénylacétylène (p. 442); on l'obtient par réduction de l'acide ortho-nitrophénylpropiolique à l'aide de sulfate ferreux et d'ammoniaque (B. 16, 679) sous forme d'une poudre cristalline jaune. Sous l'influence de l'eau à l'ébullition, il fournit l'o-aminoacétophénone (p. 298). L'acide chlorhydrique à l'ébullition conduit au γ -chlorocarbostyryle, l'acide sulfurique à chaud au γ -oxycarbostyryle (B. 15, 2147).



Le nitrite de sodium réagit sur son chlorhydrate en fournissant le chlorure de diazonium correspondant qui, à 70°, fournit de l'acide cinnolinecarbonique (v. ce nom).

Acide m-méthylphénylpropioïque $\text{CH}_3\text{[3]C}_6\text{H}_4\text{.C:C.CO}_2\text{H}$, F. 109° (B. 20, 1215).

10. Acides diéthyléniques. — On les obtient à partir de l'aldéhyde cinnamique à l'aide de la réaction de Perkin (p. 453). **Acide cinnamylidène-acétique**, *acide cinnaménylacrylique* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CH.CH:CHCOOH}$, F. 165°, condensation de l'aldéhyde cinnamique avec l'acide malonique en présence de pyridine à chaud et décomposition de l'acide cinnamylidènemalonique qui se forme intermédiairement à côté de l'acide allocinnamylidène-acétique stéréomère, F. 138°; il perd CO_2 sous l'influence de la chaleur en se transformant en phénylbutadiène (p. 443). (B. 35, 2696). Nitrile, E. 285°, à partir de l'acide cinnamylidène-cyanacétique (p. 475). Acides o- et p-nitrés, F. 217° et E. 271°; on les obtient par action de ClONa sur les o- et p-nitrocinnamylidène-acétones (A. 253, 356). Acide o-aminé, F. 176° (décomp.) (B. 18, 2332). **Acides cinnaménylcrotonique et cinnaménylangélique**, F. 157° et 126° (C. 1906 I, 349).

Acide pipérique, *acide 3,4-méthylènedioxy-cinnaménylacrylique* $(\text{CH}_2\text{O})_{[3,4]}\text{C}_6\text{H}_3\text{.CH:CH.CH:CH.CO}_2\text{H}$, F. 217°; on l'obtient, à côté de pipéridine, par ébullition de la pipérine (v. ce nom) avec une solution alcoolique de potasse. Il se forme synthétiquement à partir de la pipéronylacroléine (p. 45) à l'aide de la réaction de Perkin et à partir de l'acide pipéronylène-malonique (p. 475) (B. 28, 4190). Par réduction à l'aide d'amalgame de sodium, l'acide pipérique se transforme en acides α - et β -hydropipériques (p. 463); par fixation de brome, il conduit à un tétrabromure. Le permanganate de potassium l'oxyde en solution étendue à 0° en pipéronal et acide tartrique (B. 23, 2372). Fondu avec la potasse caustique, l'acide pipérique se dédouble en acide acétique, acide oxalique et acide protocatéchique. Son chlorure se combine à la pipéridine en donnant naissance à la pipérine (v. ce nom).

Historique. — La constitution de l'acide pipérique a été établie en 1874 par Fittig et Mielek; sa synthèse a été réalisée en 1894 par Ladenburg et Scholtz (B. 27, 2958).

Acides α -méthyl-, α -éthylpipériques, F. 208° et 179°; on les prépare synthétiquement de la même manière que l'acide pipérique (B. 28, 1187).

Acide β -cinnamylidène-propionique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CH.CH:CH.CH}_2\text{COOH}$, F. 112°; on l'obtient en petite quantité par condensation de l'aldéhyde cinnamique et du succinate de soude à l'aide d'anhydride acétique (A. 331, 162).

IV. — Combinaisons pouvant être envisagées comme des produits d'oxydation de polyalcools aromatiques monocycliques à chaîne latérale non saturée.

Le groupe des polyalcools aromatiques à chaîne latérale non saturée et de leurs produits d'oxydation est beaucoup moins étudié encore que celui des polyalcools saturés aromatiques. On ne connaît, en effet, ni alcools ni aldéhydes correspondant aux acides monobasiques de ce groupe et à leurs produits d'oxydation. Il n'a pas été possible, par suite, d'établir une classification logique, bien que l'ordre suivi soit cependant le même que pour les produits d'oxydation des polyalcools saturés aromatiques (p. 377-400, 400-458).

1. Acides alcools éthyléniques, acides phénylèneoxyoléfinécarboniques. — Les anhydrides internes ou lactones des deux acides oxyvinylbenzoïques, d'ailleurs inconnus, que la théorie permet de prévoir, la méthylène-phthalide et l'isocoumarine, sont tous deux isomères de la coumarine.

Méthylèneptalide $C_6H_4 \begin{matrix} \{1\}C=CH_2 \\ \{2\}COO \end{matrix}$, F. 59°; on l'obtient par distillation de l'acide phtalylacétique (p. 477); elle fournit un dibromure, F. 98°.

Dichlorométhylèneptalide $C_6H_4 \begin{matrix} \{1\}C=CCl_2 \\ \{2\}COO \end{matrix}$, F. 128°; elle se forme à côté de **tétrachlorométhylèneptalide**, F. 93°, lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans un mélange d'acide acétique et d'acide phtalylchloracétique (A. 255, 383; 268, 294). **Bromométhylèneptalide**, F. 133°, action du brome sur l'acide acétophénone-o-carbonique. **Dibromométhylèneptalide**, F. 140°, action de l'acide sulfurique concentré à chaud sur l'acide ω-dibromoacétophénone-o-carbonique (B. 40, 83). Les dérivés de la **méthylèneptalimidine** $C_6H_4 \begin{matrix} \{1\}C=CH_2 \\ \{2\}CO.NR \end{matrix}$

s'obtiennent par action des amines et des aminoacides sur l'acide o-acétophénonecarbonique (B. 29, 2548). **Nitrométhylèneptalide** $C_6H_4 \begin{matrix} \{1\}C=CHNO_2 \\ \{2\}CO.O \end{matrix}$, F. 207° (décomp.), condensation de l'anhydride phtalique avec le nitrométhane; les alcalis la dédoublent en acide nitrophénacyl-o-carbonique $NO_2CH_2COC_6H_4COOH$, F. 124° (B. 36, 570).

Ethylidèneptalide $C_6H_4 \begin{matrix} \{1\}C=CH.CH_3 \\ \{2\}COO \end{matrix}$, cristaux jaune-rouge, F. 64° (B. 19, 838; 32, 958; 38, 206). **Propylidène- et isobutylidèneptalide**, E. 170°, et F. 97°; on les obtient par condensation de l'anhydride phtalique avec les sels de sodium et les anhydrides des acides propionique, butyrique et isovalérique par élimination de H_2O et de CO_2 (B. 29, 1436). L'éthylate de sodium transpose ces alcoylidène-ptalides en dicétohydrindènes isomères (v. ce nom); les alcalis caustiques les dédoublent en acides cétones ortho (p. 386), l'éthylidèneptalide conduisant, dans ces conditions, à l'acide propiophénone-o-carbonique.

Isocoumarine $C_6H_4 \begin{matrix} \{1\}CH=CH \\ \{2\}CO-O \end{matrix}$, F. 47°, E. 285°; on l'obtient par distillation de l'isocoumarine-carbonate d'argent. Elle est facilement entraînable par la vapeur d'eau. Chauffée avec le carbonate de soude, elle se transforme en acide anhydro-oxyvinylbenzoïque:

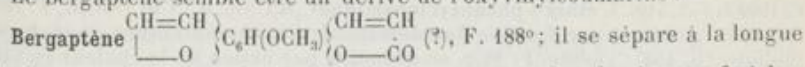
Acide anhydro-oxyvinylbenzoïque $O(CH:CH\{2\}C_6H_4CO_2H)_2$, F. 183°, v. ci-dessus; il se transforme sous l'action d'HCl à 160° en anhydride correspondant $O(CH:CH\{2\}C_6H_4CO)_2O$, F. 234°. Imide $O(CH:CH\{2\}C_6H_4CO)_2NH$, F. 285°, action de l'ammoniaque alcoolique à 170° sur l'anhydride (B. 27, 207).

Isocarbostyrile $C_6H_4 \begin{matrix} \{1\}CH=CH \\ \{2\}CO-NH \end{matrix}$, F. 208°, lactame correspondant à l'isocoumarine, isomère du carbostyrile (p. 438); on l'obtient en chauffant l'isocoumarine avec l'ammoniaque alcoolique à 130° et par action de la chaleur sur l'acide isocarbostyrile-carbonique (p. 478) ou sur son sel d'argent. Distillé sur la poudre de zinc, il se transforme en isoquinoléine (v. ce nom) (B. 27, 208).

3-Méthylisocoumarine $C_6H_4 \begin{matrix} \{1\}CH=C.CH_3 \\ \{2\}CO-O \end{matrix}$, F. 118°; on l'obtient par action de l'acide chlorhydrique à 180° sur le cyanure de ψ-diacétylcyanobenzyle $C_6H_4 \begin{matrix} \{1\}C(CN):C(OCOCH_3)CH_3 \\ \{2\}CN \end{matrix}$, F. 135°, produit d'action de l'acétate de soude et

de l'anhydride acétique sur le cyanure d'o-cyanobenzyle (B. 27, 831). D'une manière analogue, on obtient à partir du cyanure d'o-cyanobenzyle toute une série d'homologues supérieurs de l'isocoumarine qui se distinguent tous par leur facile transformation en isocarbostyriles (comp. B. 29, 2343, etc...); la 3-méthylisocoumarine traitée par l'ammoniaque fournit le 3-méthylisocarbostyrile correspondant, F. 211° (B. 25, 3563). Par action de la potasse caustique à l'ébullition, la méthylisocoumarine conduit à l'acide méthylbenzylcétone-o-carbonique (p. 387).

Le bergaptène semble être un dérivé de l'oxyvinylcoumarine :



de l'essence de bergamote brute extraite par expression des écorces fraîches de *Citrus Bergamia Risso* (B. 26, R. 234).

2. Acides aldéhydophénylène-oléfinedicarboniques. — **Acide p-aldéhydocinnamique** $\text{CHO}[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH:CH.CO}_2\text{H}]$, F. 247°; on l'obtient en appliquant la réaction de Perkin à l'aldéhyde téréphtalique (p. 353) (A. 231, 375; B. 34, 2784).

3. Acides phénylène-oléfinedicarboniques. — **Acide o-carboxycinnamique** $\text{CO}_2\text{H}[\text{C}_6\text{H}_3\text{CH:CH.CO}_2\text{H}]$; il fond à 174° en se transformant en acide phtalidoacétique (p. 436) d'où on peut le régénérer par action des alcalis à chaud (comp. B. 34, 2832). On l'obtient également par oxydation permanganique ménagée du β-naphtol, une oxydation plus profonde le transformant en acide o-carboxyphénylgyoxylique (p. 436) (B. 21, R. 654).

Acide o-cyanocinnamique $\text{CN}[\text{C}_6\text{H}_3\text{CH:CH.CO}_2\text{H}]$, F. 252°; on l'obtient par condensation du chlorure d'α-cyanobenzylidène avec l'acétate de soude et l'anhydride acétique ou à partir de l'acide o-aminocinnamique (B. 24, 2574; 27, R. 262); sa formation par action de la chaleur (250°) sur le sel de Na du β-nitrosonaphtol $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{G(NO):C(OH)} \\ \text{CH=CH} \end{array} \right\}$ (C. 1901 I, 69) est particulièrement intéressante.

Acide p-carboxycinnamique, infusible, sublimable. On l'obtient par condensation de l'éther aldéhyde téréphtalique avec l'acétate de soude et l'anhydride acétique (A. 231, 369).

Acide o-phénylènediacrylique $\text{C}_6\text{H}_3[1,2](\text{CH:CH.CO}_2\text{H})_2$, F. au-dessus de 300°. On le prépare par action de la potasse alcoolique sur l'éther o-xylylènedichlorodimalonique ou en appliquant la réaction de Perkin à l'aldéhyde o-phthalique (B. 19, 435; A. 347, 117). **Acide p-phénylènediacrylique**; on l'obtient par condensation de l'éther p-aldéhydocinnamique ou de l'aldéhyde téréphtalique avec l'acétate de soude et l'anhydride acétique (A. 231, 377; B. 34, 2784) et à partir de l'éther p-xylylène-dibromodimalonique.

4. Phénylcétols éthyliques. — **Oxyméthylèneacétophénone** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.CH:CHOH}$; on l'obtient sous forme d'une huile peu stable à partir de son dérivé sodé qui se forme lui-même par action de l'éthylate de sodium sur un mélange d'éther formique et d'acétophénone. On avait tout d'abord considéré l'oxyméthylène-acétophénone comm. une benzoylacétaldéhyde (p. 408). Constitution des dérivés oxyméthyléniques, v. t. I. Elle se combine à l'isocyanate de phényle en donnant naissance à un dérivé O-carbanilidé, F. 125°, qui s'isomérisse facilement, sous l'influence du carbonate de potassium, en C-carbanilide isomère, F. 94° (B. 37, 4631). Elle se combine à la phénylhydrazine en fournissant le diphenylpyrazol (v. ce nom), à l'hydroxylamine en conduisant à la benzoylacétaldoxime (v. p. 408).

Comp. aussi benzylidène-phénoxyacétone, p. 452.

5.,6.- Acides phényl-oxyléfine- et-dioléfinecarboniques. — **Ether oxyméthylène-phénylacétique** $C_6H_5C(CO_2C_2H_5):CHOH$, v. éther phénylformylacétique, p. 424.

Ether β -méthoxycinnamique $C_6H_5C(OCH_3):CHCO_2C_2H_5$, E.₁₁, 155°, et **éther β -éthoxycinnamique**, E.₁₀, 168°; ces éthers prennent naissance par action de l'alcoolate de sodium sur l'éther phénylpropionique (p. 468) ainsi que par condensation de l'éther benzoylacétique avec l'éther orthoformique. Les acides correspondants fondent à 180° et 162° en perdant CO_2 et en donnant naissance aux éthers oxydes β -phénylvinylméthyl- et-éthyl- (p. 448) (B. 29, 1005; C. 1904 I, 659, 719). L'**éther β -phénoxycinnamique** $C_6H_5C(OC_2H_5):CHCOOC_2H_5$, F. 76°, E.₁₀, 265°, s'obtient par fixation du phénate de soude sur l'éther phénylpropionique (p. 468); l'acide, F. 143°, se dédouble par action de la chaleur en CO_2 et β -phénoxystyrène $C_6H_5C(OC_2H_5):CH_2$ (C. 1900 II, 247; 1901 II, 410, 1052; 1906 I, 1551). L'**acide α -phénoxycinnamique** $C_6H_5CH:C(OC_2H_5)COOH$, F. 181°, s'obtient synthétiquement par condensation de la benzaldéhyde avec le phénoxyacétate de soude et l'anhydride acétique ou par dédoublement de la benzylidène-phénoxyacétone (p. 452) à l'aide d'un hypochlorite alcalin (B. 35, 3555). Sous l'influence de la chaleur, il se décompose d'une part en CO_2 et ω -phénoxystyrène, d'autre part en CO et phénylacétate de phényle (B. 38, 1958).

Acide γ -phényl- α -oxycrotonique, *acide styril- α -oxyacétique* $C_6H_5CH=CH.CH(OH)COOH$, F. 137°; on l'obtient par saponification de son nitrile, la *cyanhydrine de l'aldéhyde cinnamique*, F. 74°, sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré à froid ou par réduction de l'acide cinnamylformique (v. plus loin) à l'aide d'amalgame de sodium. Par action de l'acide chlorhydrique à l'ébullition, l'acide γ -phényl- α -oxycrotonique s'isomérise en acide benzoylpropionique (p. 428) (B. 37, 3124), tandis que, sous l'influence de la soude caustique à l'ébullition, on obtient uniquement l'acide benzylpyruvique (p. 425). L'acide benzoylpropionique se transforme par action directe de la chaleur ou en présence d'anhydride acétique en γ -phényl- Δ^2 -crotolactone $C_6H_5C:CH.CH_2.COO$, F. 91°, à partir duquel on le régénère facilement. Le **trichlorométhylstyryl-carbinol** $CCl_3CH(OH)CH:CHC_6H_5$, F. 67°, peut, d'autre part, être envisagé comme un dérivé de l'acide phényl- α -oxycrotonique; on l'obtient par condensation de l'aldéhyde cinnamique avec le chloroforme; l'eau ou les alcalis à chaud le transforment en acide benzoylpropionique (A. 299, 1; C. 1900 II, 328).

Lactone β -benzylangélique $C_6H_5.CH_2.C \begin{matrix} \diagup CH_2-CO \\ \diagdown C(CH_2).O \end{matrix}$; distillation de l'acide benzylévulique (p. 429).

β -Oxycoumarine $C_6H_4 \begin{matrix} (1)C(OH):CH \\ (2)O-CO \end{matrix}$, F. 206°; on l'obtient à partir de l'éther éthylique de l'acide carboxylé correspondant (p. 477), par saponification et élimination de CO_2 . Les propriétés physiques de la β -oxycoumarine: solubilité dans les carbonates alcalins, formation d'un dérivé oximidé par action du nitrite de sodium, condensation avec les aldéhydes, etc., la rapprochent de l'*acide tétronique* acyclique: on peut, par suite, la considérer comme l'**acide benzotétronique**. Sous l'influence des alcalis concentrés à chaud, elle se transforme en *o*-oxyacétophénone (A. 379, 333). **β -Ethoxycoumarine**, F. 174°, action de ICl_2 sur le sel d'argent de la β -oxycoumarine. PCl_5 ou PBr_5 transforment la β -oxycoumarine en β -chloro- et β -bromocoumarine, F. 92° et 91°, que la poudre de zinc et l'alcool réduisent en coumarine. **Acide méthylènebisbenzotétronique** $(C_6H_4 \begin{matrix} C(OH):C \\ C-CO \end{matrix})_2$, F. vers 206° et **acide éthylidènebisbenzotétronique**, F. 165°, condensation respective de l'acide benzotétronique avec les aldéhydes

formique et acétique (A. 367, 169). Les β -oxycoumarines homologues et substituées se préparent à partir des chlorures d'acides salicyliques substitués correspondants (p. 363) (A. 367, 219; 368, 23).

Acide δ -oxycinnamylidène-acétique; la lactone de cet acide ou **phénylcoumarine** $C_6H_5C:CH:CH:CH:CO$
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{---} \end{array}$, F. 68°, se trouve contenue dans l'écorce de *Coto* (B. 29, 2659, R. 4116).

On peut envisager comme dérivant d'un acide phényloxytrioléfinecarbonique la **cinnamylidènediméthylcrotolactone** $C_6H_5C:CH:CH:CH:C(CH_3):C(CH_3)$
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{---} \end{array}$ CO
 F. 153°, que l'on obtient par condensation de l'acide phénylisocrotonique (p. 459) avec l'anhydride pyrocinchonique (A. 306, 242).

7. Acides phényldioxyoléfinecarboniques. — **Oxyméthylène-phthalide**
 C_6H_5 $\begin{array}{l} (1)C=CHOH \\ (2)CO.O \end{array}$, F. 148°, action de l'eau à l'ébullition sur l'acide ω -bromacétophénone- α -carbonique; elle réagit sous la forme desmotrope de formylphthalide avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine en fournissant une oxime, F. 152° et une phénylhydrazone F. 180° (décomp.) (B. 40, 74).

8., 9. Acides phényl- α -céto-oléfine- et -dioléfinecarboniques. — Ils prennent naissance par condensation des aldéhydes aromatiques avec l'acide pyruvique. **Acide cinnamoylformique** $C_6H_5CH:CH:CO.CO_2H$, masse gommeuse jaune clair résultant de la condensation de la benzaldéhyde avec l'acide pyruvique en présence d'HCl; par action de soude caustique on obtient l'acide cristallisé en feuillets brillants + H_2O , F. 57° (anhydre); réduit par l'amalgame de sodium, il fournit l'acide γ -phényl- α -oxycrotonique (v. plus haut) (B. 36, 2527). L'acide sirupeux s'obtient également par saponification de son nitrile, le **cyanure de cinnamyle** $C_6H_5CH:CH:CO.CN$, F. 114° (B. 14, 2472).

Acide α -nitrocinnamylformique $NO_2[2]C_6H_4CH:CH:CO.CO_2H$, F. 135°, condensation de l' α -nitrobenzaldéhyde avec l'acide pyruvique. Les alcalis le dédoublent déjà à froid, avec élimination d'acide oxalique, en *indigo* (v. ce nom) et acide oxalique.

Acide 3,4-méthylènedioxycinnamylformique $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CH:CH:CO.CO_2H$, F. 149°, et **acide pipéronylène-pyruvique** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CH:CH:CH:CH:CO.CO_2H$, F. 166°, à partir du pipéronal et de la pipéronylacroléine (p. 451).

Acide cinnamylidène-pyruvique $C_6H_5CH:CH:CH:CH:COCOOH$, F. 107°, condensation de l'aldéhyde cinnamique avec l'acide pyruvique; il se réduit sous l'influence de l'amalgame de sodium en oxyacide correspondant que l'acide chlorhydrique à l'ébullition isomérisé en acide δ -benzylidènelévulique (v. plus loin) (B. 37, 4318).

10. Acides phényl- β -céto-oléfinecarboniques. — Ces acides prennent naissance par condensation de l'éther acétylacétique avec les aldéhydes aromatiques en présence d'acide chlorhydrique gazeux ou de préférence des amines primaires et secondaires à froid (B. 29, 172). **Ether α -benzylidène-acétylacétique**

$C_6H_5CH:C \begin{array}{l} CO_2C_2H_5 \\ COCH_3 \end{array}$, F. 59°, E. 17 181° (A. 281, 63). Ether m-nitré, F. 112° (B. 26, R. 448). **Ether γ -benzylidènediéthylacétylacétique** $C_6H_5CH:CH:CO(C_2H_5)_2.CO_2$

C_2H_5 , F. 101°. **Acétylcoumarine** $C_6H_5 \begin{array}{l} (1)CH:C.COCH_3 \\ (2)O-CO \end{array}$, F. 124°, condensation de l'éther acétylacétique avec l'aldéhyde salicylique et l'anhydride acétique;

elle jouit de propriétés faiblement acides, comp. coumarine et nitrocoumarine (p. 464) (B. 35, 1153; 37, 4497). Comp. également acétyloxycoumarine (p. 477). Ether allylbenzoylacétique $C_6H_5.CO.CH(CH_2.CH:CH_2)CO_2C_2H_5$, F. 122° (B. 16, 2132).

Lactone- γ -phényl- α -acétylcrotonique $C_6H_5.C:CH.CH(COCH_3)COO$, F. 113°, action de la potasse alcoolique à l'ébullition sur l'éther acétophène-acétylacétique (p. 430) (B. 39, 1809).

11. Acides phényl- γ -cétoléfines- et dioléfinedicarboniques. — Ces acides s'obtiennent par condensation, 1. des aldéhydes avec les acides γ -cétoniques sous l'influence des acides ou des alcalis, 2. des anhydrides des acides bibasiques éthyléniques, tels que l'anhydride maléique, l'anhydride citraconique, avec les carbures benzéniques en présence de chlorure d'aluminium.

Acide β -benzoylacrylique $C_6H_5.CO.CH:CH.CO_2H$, F. 96° (anhydre); on l'obtient à partir de l'anhydride maléique (v. plus haut), par action de SO_3H_2 sur l'acide phényl- γ -cétoléfine- α -oxybutyrique (p. 429), par action de l'acétate de potassium sur l'acide bromobenzoylpropionique ou de l'hypoiodite de sodium sur l'acide phénylisocrotonique (p. 459) (C. 1908 I, 1175; 1909 I, 530). **Trichloréthylidène-acétophène** $C_6H_5.CO.CH:CH.CCl_2$, F. 102°; on l'obtient par action de SO_3H_2 sur la chloralacétophène (p. 429). **Acide β -benzoylcrotonique** $C_6H_5.CO.C(CH_3):CH.CO_2H$, F. 113°, à partir de l'anhydride citraconique (B. 15, 891).

Acide β -benzylidénélévulique $C_6H_5.CH:C \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ CO.CH_3 \end{matrix}$, F. 125°; on l'obtient par condensation de la benzaldéhyde avec l'acide lévulique en milieu acide. Il se transforme par distillation en 3-acétyl-1-naphtol, par oxydation en acide phénylitaconique, par réduction en acide β -benzylévulique (p. 429). Il se combine à l'hydroxylamine en fournissant la **benzylidénélévoixime** $C_6H_5.CH:C \begin{matrix} CH_2.CO.O \\ C(CH_3):N \end{matrix}$, F. 94°.

Acide δ -benzylidénélévulique $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, F. 120°; on l'obtient par condensation de la benzaldéhyde avec l'acide lévulique en solution alcaline. Il se transforme par distillation en **lactone benzylidène-angélique**, F. 90° (B. 24, 3202).

Acide δ -cinnamylidène-lévulique $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, F. 161°, cristaux jaune soufre; il se forme par condensation de l'aldéhyde cinnamique avec l'acide lévulique en présence de pyridine (B. 38, 1113).

12., 13. Acides phényloléfines- et dioléfinedicarboniques. — **Acide benzylidène-malonique** $C_6H_5.CH:C(CO_2H)_2$; il fond en donnant naissance à un mélange d'acides cinnamique et allocinnamique (p. 453). On l'obtient par condensation de la benzaldéhyde avec l'acide malonique en présence d'acide acétique cristallisable. Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur un mélange de benzylidène-aniline et de composés analogues avec l'acide malonique, on obtient immédiatement de l'acide cinnamique (B. 31, 2596). Son éther éthylique, F. 198°, prend naissance par condensation de la benzaldéhyde avec le malonate d'éthyle sous l'action de l'acide chlorhydrique ou des amines (B. 31, 2591); il fournit des dérivés d'addition plus facilement que l'acide libre: l'éther méthylique se combine à l'aniline et à la phénylhydrazine en donnant naissance aux β -anilino- et β -phénylhydrazinobenzylmalonates de méthyle, F. 117° et 94° (B. 29, 813). Les benzaldéhydes substituées conduisent à des acides benzylidénemaloniques substitués, par exemple à l'**acide o-nitrobenzylidène-malonique**, qui, réduit par le sulfate ferreux et l'ammoniaque, se transforme en acide β -carbostyrylécabonique (B. 21, R. 253; 31, 2596). **Acide α -cyanocinnamique**, *acide benzylidène-*

cyanacétique $C_6H_5CH:C \begin{matrix} \swarrow CO_2H \\ \searrow CN \end{matrix}$, F. 180°; on l'obtient à partir de la benzaldéhyde

par action de l'acide cyanacétique à chaud ou par ébullition avec le chlorure de cyanacétyle. Sous l'influence de la chaleur, il se transforme en nitrile cinnamique (p. 455). Ethers méthylique et éthylique, F. 70° et 50°. On a pu obtenir un grand nombre de seminitriles d'acides maloniques non saturés aromatiques de constitution analogue, par condensation des aldéhydes aromatiques, composés facilement accessibles, avec l'acide cyanacétique (B. 27, R. 262). Amide-nitrile, dinitrile et diamide de l'acide benzylidénemalonique, F. 123°, 87°, 190°; on les obtient synthétiquement par condensation de la benzaldéhyde avec la cyanacétamide, le nitrile ou l'amide malonique (B. 28,

2251; 35, 1320). Acide benzylidènebarbiturique $C_6H_5CH:C \begin{matrix} \swarrow CONH \\ \searrow CONH \end{matrix} CO$; il s'obtient très facilement par condensation de la benzaldéhyde avec la malonylurée (B. 34, 1340).

Acide carbostyrile- α -carbonique $C_6H_5 \begin{matrix} \swarrow [1]CH:C.CO_2H \\ \searrow [2]NH.CO \end{matrix}$; on l'obtient en chauffant l'o-aminobenzaldéhyde avec l'acide malonique à 120° et à partir de l'acide o-nitrobenzylidénemalonique (v. plus haut) (B. 21, R. 353). Le sel d'argent se transforme par action de la chaleur en carbostyrile.

Acide coumarine- α -carbonique $C_6H_5 \begin{matrix} \swarrow [1]CH:C.CO_2H \\ \searrow [2]O-CO \end{matrix}$, F. 187°; il se décompose à 290° en CO_2 et coumarine (p. 463). On l'obtient par condensation de l'aldéhyde salicylique avec l'acide malonique en présence d'acide acétique cristallisable ou des amines (B. 31, 2593, 2597) et à partir de l' α -cyanocoumarine

$C_6H_5 \begin{matrix} \swarrow [1]CH:C.CN \\ \searrow [2]O-CO \end{matrix}$, F. 182°, que l'on obtient à partir du produit de condensation de l'aldéhyde salicylique avec l'éther cyanacétique (B. 27, R. 576). Amide α -coumarinocarbone, F. 269°. Anilide, F. 250° (C. 1906 II, 724). Comp. également éther β -oxycoumarine- α -carbonique (p. 477).

Acide cinnamylidénemalonique, *acide phénylbutadienedicarbonique* $C_6H_5CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$, F. 208°, coloré en jaune; il se transforme par exposition à la lumière en une modification incolore dimère qui s'oxyde en acide α -truxillique (p. 456) et renferme par suite, comme ce dernier acide, une chaîne tétraméthylénique; l'acide sulfurique concentré dépolymérise le dimère en régénérant la modification jaune monomoléculaire (B. 35, 2441; C. 1902 II, 1047). Sous l'influence de la chaleur, l'acide cinnamylidénemalonique perd CO_2 en fournissant un mélange des formes isomères de liaison de l'acide cinnamylidène-acétique (p. 469). Ethers méthylique et éthylique, F. 67° et 36°. L'acide cinnamylidénemalonique se réduit sous l'influence de l'amalgame de sodium en **acide 1,4-hydrocinnamylidénemalonique** $C_6H_5CH_2CH:CH.CH(COOH)_2$, F. 107° (décomp.), qui, chauffé avec la soude caustique, s'isomérise en **acide 3,4-hydrocinnamylidénemalonique** isomère $C_6H_5CH_2CH_2CH:C(COOH)_2$, F. 116° (décomp.) (A. 306, 259). **Acide cinnamylidénecyanacétique** $C_6H_5CH:CH.CH:C(CN)CO_2H$, F. 212°. **Acide pipéronylénemalonique** $(CH_2O)_2[3,4]C_6H_5CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$; il fond à 205° en se décomposant en CO_2 et acide pipérique (p. 469) (B. 28, 1190).

Acide phénylallylmalonique $C_6H_5C(CH_2CH:CH_2)(COOH)_2$, F. 145° (décomp.); son éther éthylique se forme par action de l'iode d'allyle sur l'éther phénylmalonique. (B. 29, 2600).

Acide phénylmaléique $C_6H_5 \begin{matrix} \swarrow CH.CO_2H \\ \searrow C.CO_2H \end{matrix}$; il se transforme déjà à 100° en anhydride

correspondant, F. 119°, que l'on obtient à côté d'acide phénylmalique par action du brome et de PBr_3 sur l'acide phénylsuccinique et traitement à l'eau de la masse obtenue (B. 33, R. 573).

Acide coumarine- β -carbonique C_6H_4 $\begin{matrix} \text{C}(\text{COOH})\text{:CH} \\ \text{O} \text{-----} \text{CO} \end{matrix}$ F. 180°; il ne se dédouble en CO_2 et coumarine que par distillation sèche de son sel d'argent; son éther éthylique, F. 78°, prend naissance par condensation du phénol avec l'éther oxalacétique en présence de SO_2H_2 (B. 34, 422); par condensation de la résorcine avec l'éther oxalacétique en présence d'éthylate de sodium, on obtient l'**acide ombelliférone- β -carbonique**, *acide lactone résorcylmaléique* $\text{HO}[\text{C}_6\text{H}_3] \begin{matrix} \text{C}(\text{COOH})\text{:CH} \\ \text{O} \text{-----} \text{CO} \end{matrix}$ F. 248° (B. 34, 381).

Acide phénylitaconique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \begin{matrix} \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CCO}_2\text{H} \end{matrix}$ F. 180° (décomp.); éther diméthylé, E. 18 186°; il se forme: 1. par condensation de la benzaldéhyde avec l'éther succinique sous l'influence de l'éthylate de sodium (comp. A. 305, 49; C. 1903 II, 496); 2. par action de l'éthylate de sodium sur l'éther phénylparaconique. Par fusion, de préférence sous pression réduite, il perd H_2O en se transformant en anhydride, F. 165° qui, par fusions répétées, s'isomérise partiellement en **anhydride phénylcitraconique**, F. 60° (A. 305, 26). Ce dernier s'hydrate au contact de l'eau en **acide phénylcitraconique**, F. 105-108°. L'acide phénylcitraconique en solution chloroformique s'isomérise en présence d'une petite quantité de brome, à la lumière solaire, en **acide phénylmésaconique** F. 212°. Sous l'influence de la soude caustique à l'ébullition, ces différents, acides isomères se transposent partiellement en un quatrième acide isomère.

l'acide phénylaticonique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \begin{matrix} \text{HO}_2\text{CC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ F. 149-151°, stéréoisomère de l'acide phénylitaconique. Par action de SO_2H_2 concentré, il se déshydrate facilement en acide indone-acétique $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, tandis que l'acide phénylaticonique fournit dans ces conditions l'anhydride correspondant. On se base sur ce fait pour admettre que dans la molécule de l'acide phénylaticonique, les groupements phényle et carboxyle se trouvent en position *cis* (comp. I et A. 304, 130; 305, 33; 330, 292; B. 41, 3983).

Acide coumarine-propionique $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{[1]CH=C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{H} \\ \text{[2]O} \text{-----} \text{CO} \end{matrix}$ F. 171°; on l'obtient à côté d'acide o-oxyphénylméthylisocrotonique par condensation de l'aldéhyde salicylique avec le pyrotartrate de sodium en présence d'anhydride acétique. Il se transforme par distillation en α -éthylcoumarine (A. 255, 285).

Acide méthylphénylitaconique $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3) \begin{matrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ F. 171° (décomp.); on l'obtient par condensation de l'acétophénone avec l'éther succinique sous l'influence de l'éthylate de sodium en milieu éthéré; anhydride F. 114°. Cet acide peut, de la même manière que l'acide phénylitaconique (v. plus haut), être transformé en différents isomères (B. 37, 1619).

Acide styrylsuccinique, *acide cinnaménysuccinique* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, F. 173°; on l'obtient par saponification du produit de réaction du cyanure de potassium en solution alcoolique sur l'éther cinnamylidénemalonique (comp. acide phénylsuccinique, p. 431 et A. 306, 254).

Acide cinnamylidènesuccinique, *acide styrylitaconique*, *acide cinnaménylitaconique* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, F. 215-218° (décomp.), condensation de l'aldéhyde cinnamique avec l'éther succinique en présence d'éthylate de

forme facilement en **acide isocarbostyrile-3-carbonique** $C_6H_4 \begin{matrix} (1)CH=C.CO_2H \\ (2)CO-NH \end{matrix}$ F. 320° (B. 25, 4138); sous l'influence de la soude caustique à l'ébullition, il se dédouble en acide o-toluique et acide oxalique (B. 28, R. 770). Formation de l'éther γ -oxyisocarbostyrilecarbonique à partir de l'éther phtalylglycocolique, v. p. 394.

Éther oxyméthylènehomophtalique $C_6H_4 \begin{matrix} C:(CHOH).CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, huile incolore fortement acide; on l'obtient par condensation de l'éther homophtalique avec l'éther formique. Chauffé à 100°, cet éther se transforme en **éther isocoumarine-4-carbonique** $C_6H_4 \begin{matrix} C(CO_2C_2H_5):CH \\ CO-O \end{matrix}$, F. 68°, que les alcalis dédoublent inversement en acide formique et acide homophtalique. L'ammoniaque réagit sur l'éther en conduisant à l'**éther isocarbostyrile-4-carbonique** $C_6H_4 \begin{matrix} C(CO_2C_2H_5):CH \\ CO-NH \end{matrix}$ F. 227° (B. 41, 3253).

17. Acides phénylène-oxyoléfinetricarboniques. — **Éther phtalylmalonique** $C_6H_4 \begin{matrix} (1)C=C(CO_2C_2H_5)_2 \\ (2)COO \end{matrix}$, F. 74°; on l'obtient à côté d'éther phtalylidimalonique (p. 437) par condensation du chlorure de phtalyle avec le malonate d'éthyle sodé (A. 242, 46). **Éther phtalylcyanacétique** $C_6H_4 \begin{matrix} (1)C=C(CN)CO_2C_2H_5 \\ (2)COO \end{matrix}$, F. 175°; il prend naissance par condensation du chlorure de phtalyle avec l'éther cyanacétique sodé (B. 26, R. 370).

B. COMPOSÉS HYDROAROMATIQUES A UN SEUL NOYAU (MONOCYCLIQUES) DÉRIVÉS HYDROBENZÉNIQUES

Dans l'introduction à l'étude des dérivés carbocycliques, nous avons montré que l'étude des substances hydroaromatiques était facilitée par la connaissance des composés aromatiques (p. 2). Nous avons indiqué, en effet, à propos des combinaisons aromatiques, de nombreuses réactions qui conduisent aux combinaisons hydroaromatiques et l'on est assez enclin, d'autre part, à considérer comme dérivés de carbures hydroaromatiques des combinaisons telles, par exemple, que les quinones précédemment étudiées comme composés aromatiques. Nous avons enfin rencontré, en série acyclique, un certain nombre de réactions utilisées à la synthèse de substances hydroaromatiques que nous aurons l'occasion de retrouver dans les chapitres suivants: les méthodes de cyclisation décrites p. 4-5 peuvent être en partie appliquées à la synthèse des substances hydroaromatiques.

Aux combinaisons hydroaromatiques, nous rattacherons le chapitre spécial des terpènes et du camphre, composés qui possèdent des relations étroites avec les m- et p-cymènes hydrogénés.

1. Carbures hydroaromatiques.

Le carbure fondamental de cette série est l'hexahydrobenzène auquel se rattachent les tétra- et dihydrobenzènes. Ces trois séries de carbures

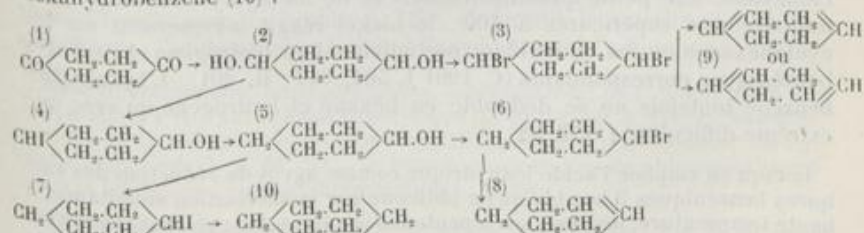
ont entre elles les mêmes relations qui existent entre les carbures saturés, les carbures éthyléniques et diéthyléniques de la série acyclique renfermant le même nombre d'atomes de carbone.

Au point de vue chimique, les hexahydrobenzènes, isomères des carbures éthyléniques renfermant le même nombre d'atomes de carbone, se rapprochent des carbures saturés; ils appartiennent au groupe des cycloparaffines, tandis que les tétrahydrobenzènes appartiennent au groupe des cyclooléfines et les dihydrobenzènes au groupe des cyclodioléfines, le benzène lui-même pouvant être considéré, si l'on adopte la formule de Kékulé, comme le terme le plus simple de la série des cyclotrioléfines (v. p. 2).

Les combinaisons aromatiques ne fixent en général que très difficilement l'hydrogène. La méthode de Sabatier et Senderens (1897) qui consiste à faire passer le mélange des vapeurs du carbure aromatique à hydrogène et d'un excès d'hydrogène sur du nickel réduit, finement divisé et maintenu à température convenable, permet seule de transformer facilement les carbures aromatiques, les phénols et les amines phénoliques en dérivés hydroaromatiques correspondants (*A. chim. phys.* [8] 4, 319; 10, 527).

La réduction du benzène en hexahydrobenzène a été réalisée pour la première fois en 1867 par Berthelot. Beyer en 1894 prépara l'hexahydrobenzène pur au cours de recherches qui le conduisirent, en partant de la cyclohexanedione, produit de dédoublement de l'éther succinylsuccinique (p. 519) aux combinaisons hydroaromatiques les plus simples: à l'hexahydrobenzène, au tétrahydrobenzène et au dihydrobenzène. Avant de décrire en détail les principaux carbures hydroaromatiques, il nous paraît utile d'indiquer schématiquement les principales recherches qui ont été effectuées dans cette voie. Les chiffres entre parenthèses placés à côté des différents noms se rapportent aux formules du schéma.

La cyclohexanedione (p-dicétohexaméthylène) fournit par réduction la quinone (2) que l'acide bromhydrique transforme en p-dibromocyclohexane (3), l'acide iodhydrique en un mélange de p-diiodocyclohexane et de monoiodhydrine (4) de la quinone; la quinone se réduit à son tour en cyclohexanol (5) que l'on obtient plus facilement à partir de la cétone pimélique ou cyclohexanone (p. 494). Les acides bromhydrique et iodhydrique transforment le cyclohexanol (5) en bromo- et iodocyclohexane (6,7). En chauffant le p-dibromocyclohexane avec la quinoléine on obtient respectivement le dihydrobenzène (9) et le tétrahydrobenzène (8) tandis que le monoiodocyclohexane se réduit sous l'influence de la poudre de zinc et de l'acide acétique en hexahydrobenzène (10):



Les chaleurs de combustion (C) déterminées par Stohmann, les points d'ébul-

lition et les densités du benzène, des trois hydrobenzènes et de l'hexane sont réunis dans le tableau suivant; les différences des chaleurs de combustion sont représentées par la lettre D.

| | | | | | |
|-------------|--------------|------------|------|----------|------------------|
| C_6H_6 | (C.) = 779,8 | (D) = 68,2 | Cal. | E. 80°,4 | D_{18} 0,8779. |
| C_6H_8 | " = 848,0 | " = 44,0 | " | " 84-86° | D_{20} 0,8478. |
| C_6H_{10} | " = 892,0 | " = 41,2 | " | " 82-84° | " 0,8102. |
| C_6H_{12} | " = 933,2 | " = 58,0 | " | " 81° | " 0,7788. |
| C_6H_{14} | " = 991,2 | " | " | " 69° | " 0,6603. |

« Les différences calculées à partir de ces nombres devraient être égales si les transformations étaient de même nature ». La valeur des écarts entre les différences du tableau précédent mesure les écarts qui existent entre les différentes phases de la réduction (A. 278, 415).

1a. Carbures cyclohexaniques ou hexahydrobenzéniques, naphthènes.

Les carbures cyclohexaniques constituent la majeure partie du pétrole du Caucase, ou naphte (Beilstein et Kurbatow, B. 43, 1818); Markownikow leur a, pour cette raison, donné le nom de naphthènes.

Le naphthène le plus simple, l'hexahydrobenzène est également connu sous le nom d'hexanaphthène, les homologues sous les noms d'heptanaphthènes, octonaphthènes, nononaphthènes, etc. A côté de ces hexahydrobenzènes on rencontre également dans le pétrole du Caucase les alcoylcyclopentanes isomères (p. 15) (comp. B. 31, 1803; Ch. Ztg. 22, 900; A. 324, 1).

Les carbures hexahydrobenzéniques se rencontrent, d'autre part, dans les goudrons de lignites et de schistes bitumeux, ainsi que dans les huiles de résines obtenues par distillation de la colophane. Enfin, on a décelé dans le goudron de houille la présence d'un nononaphthène, l'hexahydro-pseudocumène (C. 1908 II, 402). Synthétiquement, ces carbures prennent naissance à partir de leurs produits de substitution halogénés par réduction ou par action des dérivés alcoylmagnésiens. On les obtient le plus facilement par hydrogénation directe des carbures benzéniques dont on fait passer le mélange des vapeurs avec l'hydrogène sur du nickel finement divisé à des températures comprises entre 180-200° (Sabatier et Senderens). Dans le cas des carbures benzéniques homologues renfermant une longue chaîne latérale, on observe une dégradation partielle de cette chaîne. C'est ainsi que le propylbenzène fournit, à côté de propylcyclohexane, une petite quantité d'éthyl- et de méthylcyclohexanes. Aux températures supérieures à 300°, le nickel réagit inversement sur les cyclohexanes en les dédoublant partiellement en hydrogène et carbures benzéniques correspondants (C. 1901 I, 502, 817; II, 201). L'hexahydrobenzène toutefois ne se dédouble en hexane et hydrogène qu'avec une extrême difficulté (A. 278, 88).

Lorsqu'on emploie l'acide iodhydrique comme agent de réduction des carbures benzéniques il semble qu'on obtienne par isomérisation simultanée, à haute température, les alcoylcyclopentanes isomères des cyclohexanes: c'est ainsi que l'on obtient à partir du benzène un mélange de cyclohexane et de méthylcyclopentane (B. 30, 1214; A. 324, 6).

Les carbures hexahydrobenzéniques se différencient des carbures éthyléniques isomères par leur densité plus élevée et par le fait de ne pas donner de produits d'addition avec le brome. Le chlore et le brome réagissent sur les cyclohexanes comme sur les carbures saturés en les transformant en dérivés de substitution monohalogénés. L'acide nitrique étendu fournit à chaud des dérivés nitrés et ce sont les atomes d'H tertiaires qui se laissent le plus facilement substituer par les groupements NO₂ (A. 301, 154; 302, 1; C. 1899 I, 176; 1910 II, 1376). Par action de l'acide sulfonitrique, ils donnent naissance à de petites quantités de carbures benzéniques nitrés. Le brome en présence de bromure d'aluminium réagit sur les carbures hexahydrobenzéniques en fournissant des dérivés bromés des carbures aromatiques.

| | | | | |
|--|---------|--------|-----------------|------------------------|
| Cyclohexane, <i>hexahydrobenzène</i> | F. 6° 4 | E. 81° | D ₂₀ | 0,7788 ¹⁾ . |
| Méthylcyclohexane, <i>hexahydrotoluène</i> | » | 100° | » | 0,7697 ²⁾ . |
| 1,1-Diméthylcyclohexane | » | 120° | D ₁₅ | 0,7864 ³⁾ . |
| 1,2-Diméthylcyclohexane, <i>hexahydro-o-xylène</i> | » | 126° | D ₂₀ | 0,7733 ⁴⁾ . |
| 1,3-Diméthylcyclohexane, <i>hexahydro-m-xylène</i> | » | 121° | » | 0,7736 ⁴⁾ . |
| 1,4-Diméthylcyclohexane, <i>hexahydro-p-xylène</i> | » | 120° | » | 0,7690 ⁵⁾ . |
| Ethylcyclohexane | » | 130° | » | 0,7772 ⁴⁾ . |
| 1,2-Méthyléthylcyclohexane | » | 151° | » | 0,784 ²⁾ . |
| n-Propylcyclohexane | » | 156° | » | 0,7865 ⁶⁾ . |
| 1,3,5-Triméthylcyclohexane, <i>hexahydromésitylène</i> | » | 138° | » | 0,7867 ⁴⁾ . |
| 1,3,4-Triméthylcyclohexane, <i>hexahydropseudocumène</i> | » | 143° | » | 0,7807 ⁴⁾ . |
| 1,3,5-Diméthyléthylcyclohexane | » | 169° | » | 0,7929 ⁷⁾ . |
| 1,4-Méthylisopropylcyclohexane, <i>hexahydrocymène</i> | » | 167° | » | v. terpènes. |

Littérature : 1) B. 34, 2799; 2) A. 341, 129; 3) C. 1905 II, 1673; 4) C. 1901 II, 201; 5) C. 1909 I, 851; 6) B. 34, 2035; 7) C. 1899 I, 176.

Parmi ces carbures, le cyclohexane (B. 28, 1234; A. 302, 2), les méthyl-, 1,3-diméthyl-, 1,3,4-triméthyl- et 1,3,5-diméthyléthyl-cyclohexanes se rencontrent dans le pétrole du Caucase, les méthyl-, propyl-, 1,3-diméthyl- et 1,4-méthylisopropylcyclohexanes dans l'huile de résine. La plupart de ces carbures se préparent, en outre, industriellement par hydrogénation des carbures benzéniques correspondants à l'aide de la méthode précédemment indiquée.

Cyclohexane, hexahydrobenzène, hexaméthylène, naphène

$\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}_2$; on l'obtient par hydrogénation du benzène et de l'iodocyclohexane (p. 479) ou par action du sodium sur le bromure d'hexaméthylène synthétique. Le cyclohexane pur est un liquide à odeur de benzène. Chauffé avec le brome à 150°, il fournit le tétrabromobenzène symétrique; l'acide nitrique à chaud l'oxyde en acide adipique (A. 324, 3).

Méthylcyclohexane, hexahydrotoluène, heptanaphène; on l'obtient aussi par action de HI à 140° sur l'alcool subérylique (p. 25) (B. 25, R. 858) et, en outre, à partir de la méthylcyclohexanone synthétique par l'intermédiaire de l'alcool correspondant (B. 29, 731). Le brome en présence de chlorure d'aluminium le transforme en pentabromotoluène, F. 282°.

1,3-Diméthylcyclohexane, hexahydro-m-xylène, octonaphène; il se forme aussi par action de HI sur l'acide camphorique et sur l'acide méthylcyclohexane-carbonique (A. 225, 110; B. 24, 2718; 25, 920; C. 1905 I, 1392) et à partir du 2,6-diméthylcyclohexanol (p. 488); le 1,3-diméthylcyclohexanol actif (p. 487)

conduit à une forme faiblement dextrogyre du carbure $[\alpha]_D = + 0,8^\circ$ (B. 35, 2680). 1,4-Diméthylcyclohexane; on le prépare synthétiquement à partir de l'éther diméthylsuccinylsuccinique (p. 520) (B. 31, 3206).

1,3,4-Triméthylcyclohexane, hexahydropseudocumène, nononaphtène, à partir du 2,3,6-triméthylcyclohexanol (B. 29, 215); il fournit par action du brome en présence de bromure d'aluminium le tribromopseudocumène. n-Propylcyclohexane; on l'obtient synthétiquement par condensation du chlorocyclohexane avec l'iodure de propyle en présence de zinc.

1,3-Méthylisopropylcyclohexane, menthane sym., E. 167°, réduction du dérivé iodé correspondant. 1,3-Diéthylcyclohexane, E. 170°, D₂₀ 0,7957, à partir du 2,6-diéthylcyclohexanol.

Dérivés de substitution halogénés des carbures cyclohexaniques. — Modes de formation : 1. Substitution directe des carbures hexahydrobenzéniques. 2. Fixation des halogènes et des hydracides sur les carbures di- et tétrahydrobenzéniques. 3. Fixation des halogènes sur les carbures benzéniques et leurs dérivés (p. 68). 4. Substitution de l'oxydyle des cyclohexanols par les halogènes à l'aide des hydracides ou des dérivés halogénés du phosphore.

Le mode de formation 3 donne lieu à des phénomènes d'isomérisation caractéristiques. On obtient, en effet, par cette méthode deux hexachlorures de benzène et deux hexachlorures de chlorobenzène isomères. On attribue cette isomérisation à la position différente des atomes d'halogènes dans le plan du noyau benzénique (analogie avec les trithioaldéhydes isomères (t. I) et les acides tri-, tétra- et pentaméthylène-dicarboniques, (p. 9, 13, 21), (v. par contre C. 1898 I, 205).

De même, on connaît des formes cis-trans isomères pour les cyclohexanes dihalogénés et les alcoylcyclohexanes monohalogénés.

| | | | |
|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| Chlorocyclohexane | E. 143° ¹⁾ | 1,2-Dichlorocyclohexane | E. 190° |
| Bromocyclohexane | " 163° ²⁾ | 1,2-Dibromocyclohexane | E ₁₀₀ 146° |
| Iodocyclohexane | E ₁₀ 69° ³⁾ | 1,4-Dibromocyclohexane | F. 113° ⁴⁾ |
| 1,1-Méthylchlorocyclohexane. | E ₃₀ 54° ⁵⁾ | 1,4-Diiodocyclohexane | " 145° ⁶⁾ |
| 1,2-Méthylchlorocyclohexane. | E. 156° ⁴⁾ | Chlorure d'hexahydrobenzyle. | E ₁₀₀ 98° ⁴⁾ |
| 1,3-Méthylchlorocyclohexane. | " 160° ⁴⁾ | Iodure d'hexahydrobenzyle. | E ₂₅ 103° ⁷⁾ |
| 1,4-Méthylchlorocyclohexane. | " 158° ⁴⁾ | | |

Littérature : 1) C. 1898 I, 1294; 2) C. 1905 II, 1429; 3) A. 302, 11; B. 34, 2801; 4) C. 1905 I, 1242; B. 40, 2062; 5) A. 278, 94; 6) B. 40, 2067; 7) B. 40, 4865.

On obtient un certain nombre de di-, tri- et tétrachlorocyclohexanes à côté de monochlorocyclohexane par chloruration du cyclohexane à 0°; par action de potasse caustique, ces composés fournissent des carbures non saturés : cyclohexène, chlorocyclohexène, chlorohexadiène, benzène et chlorobenzène (C. 1903 II, 664).

Les dérivés halogénés des carbures cyclohexaniques ne sont pas susceptibles comme les alcoylhalogènes acycliques de réagir sur les sels alcalins et d'autres composés à réaction alcaline telles que KCN, KSH, Ag₂O, NH₃, éther malonique sodé, etc., en conduisant aux alcools, cyanures, mercaptans, etc., correspondants. On obtient beaucoup plus souvent dans ces réactions des carbures tétra- et dihydrobenzéniques résultant de l'élimination d'une molécule d'hydracide. Par contre, les dérivés cyclohexylmagnésiens se préparent facilement et se transforment par action de l'oxygène en alcools cyclohexaniques, par fixation de CO₂ en acides cyclohexanecarboniques, par combinaison avec les aldéhydes et les cétones en alcools extracycliques.

α - ou trans-Hexachlorure de benzène $C_6H_6Cl_6$, F. 157°, E.₃₁₂ 218° [décomposition en 3 HCl et as-trichlorobenzène (p. 63)]. Le β - ou cis-hexachlorure de benzène fond et se sublime vers 310°. L' α -hexachlorure de benzène s'obtient par combinaison directe du benzène et du chlore à la lumière solaire (1825, Faraday, 1835 Mitscherlich, *Pogg. A.* 35, 370). L' α - et le β -hexachlorure de benzène prennent naissance lorsqu'on dirige un courant de chlore dans du benzène à l'ébullition (1884 Meunier, *B.* 18, R. 149; 19, R. 348) ou mieux encore dans un mélange de benzène et d'une solution de soude caustique à 1 p. 100. On sépare le dérivé α du dérivé β peu volatil par distillation à la vapeur d'eau (*B.* 24, R. 632) ou par épuisement au chloroforme dans lequel le dérivé β est très peu soluble. Des deux modifications, c'est la modification β qui est la plus résistante : par action de KOH alcoolique à chaud, elle se transforme beaucoup plus difficilement que la modification α en trichlorobenzène ; le cyanure de potassium alcoolique est sans action tandis qu'à l'ébullition le dérivé α est transformé en as-trichlorobenzène. En solution alcoolique, le dérivé α se transforme sous l'action du zinc en benzène (*Z. f. Ch.* 1871, N. F. 7, 284, 293).

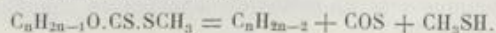
α - et β -Hexachlorure de chlorobenzène, $C_6H_5Cl_6$, F. 146° et 260° ; ils se transforment par action de la potasse alcoolique en 1,2,3,5-tétrachlorobenzène (*A.* 144, 101 ; *B.* 25, 373). Hexachlorure de 1,2,4-trichlorobenzène $C_6H_3Cl_6$, F. 95°.

Hexachlorure d'o-xylène $C_6H_4(CH_3)_2Cl_6$, F. 194°, E. 260-265° (*C.* 1898 I, 1019). Hexabromure de benzène $C_6H_6Br_6$, E. 212° ; on l'obtient par action du brome sur le benzène à la lumière solaire ou à l'ébullition. Il perd HBr en se transformant en 1,2,4-tribromobenzène (*Pogg. A.* 35, 374). Il est isomorphe avec l' α -hexachlorure de benzène (*B.* 18, R. 353 ; *C.* 1898 I, 834).

1b. Carbures cyclohexéniques ou tétrahydrobenzéniques, naphtylènes.

Le tétrahydrotoluène se rencontre dans les huiles de résines à côté de l'hexahydrotoluène et des carbures analogues.

Les carbures cyclohexéniques s'obtiennent synthétiquement : 1. par élimination d'hydracide dans la molécule des cyclohexanes halogénés, sous l'influence des alcalis et des amines tertiaires et surtout de la quinoléine ; 2. par distillation sèche des chlorhydrates ou des phosphates des aminocyclohexanes ; 3. par déshydratation des cyclohexanols à l'aide de SO_2HK , P_2O_5 , $ZnCl_2$, $AlCl_3$, d'une solution aqueuse d'acide oxalique à chaud (*B.* 34, 3249) ou d'anhydride phtalique. On évite les transpositions susceptibles de se produire dans la déshydratation des cyclohexanols en faisant agir CS_2 sur leurs sels de K ou de Na et en méthyliant les xanthogénates formés : on obtient ainsi les xanthogénates de méthyle correspondants qui se dédoublent par distillation sous pression ordinaire en COS, mercaptan et le cyclohexène correspondant (Tschugaeff, *B.* 32, 3332 ; *C.* 1905 I, 525) :



Cette méthode est avant tout applicable aux alcools de poids moléculaire élevé et a rendu de très grands services en particulier en ce qui concerne la préparation des terpènes. Les alcoylidénecyclohexanes qui renferment une double liaison semicyclique, par exemple les méthène-, éthylidénecyclohexane, etc., sont isomères des alcoylcyclohexènes. Ces carbures qui jouissent d'une importance particulière dans la chimie des terpènes se forment par élimination de CO_2 dans la molécule des acides cyclohexène- et cyclohexylidéneparaffinocarboxyliques (p. 510) que l'on obtient eux-mêmes par condensation des cyclohexanones avec les éthers des acides monobasiques bromés en présence de

zinc et élimination d'eau consécutive. Ils se distinguent des cyclohexènes cycliques non saturés par leur poids spécifique et leur point d'ébullition plus élevés et par une réfraction moléculaire supérieure à la normale (A. 360, 36). Par action de l'acide sulfurique alcoolique à chaud, ils se transforment facilement, par migration de la double liaison, en tétrahydrobenzènes vrais. Un certain nombre d'alcoylcyclohexènes jouissent à des degrés divers de cette propriété de se transformer en carbures isomères de liaisons, de sorte que jusqu'à présent il a, pour ainsi dire, été impossible d'obtenir un carbure rigoureusement pur, à l'exception naturellement du cyclohexène lui-même. Les cyclohexènes possèdent la propriété caractéristique de fournir des produits d'addition avec NOCl, N₂O₃, et N₂O₄, produits connus sous le nom de nitroschlorures, nitrosites et nitrosates (v. terpènes, p. 524).

Cyclohexène, tétrahydrobenzène $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}$, E. 83-84° (v. p. 479) :

on l'obtient par action de la potasse alcoolique ou de la quinoléine sur le monobromo- ou le monochlorocyclohexane (v. plus haut) (A. 302, 27) et par action de l'acide oxalique à chaud (B. 34, 3252) ou de SO₂H₂ (C. 1905 I, 1014) sur le cyclohexanol, sous forme d'un liquide incolore analogue au pétrole et doué d'une odeur faiblement alliacée rappelant celle du dihydrobenzène; l'acide sulfurique concentré le colore en jaune. Il se combine à l'ozone en donnant naissance à un ozonide cristallisant dans l'alcool et très stable C₆H₁₀O₃, F. 75°, que l'eau décompose en dialdéhyde et acide adipique (B. 42, 694). Nitroschlorure, F. 152°. Nitrosate NO.C₆H₁₀.O.NO₂, F. 150° (décomp.) (A. 343, 49).

Méthylcyclohexènes, tétrahydrotoluènes* C₆H₉.CH₃. — La théorie permet de prévoir l'existence de trois méthylcyclohexènes isomères de liaison. Le Δ^1 -méthylcyclohexène (1) $\text{CH}_3 \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$, E. 106-108°, D₁₇ 0,799, est le plus stable et s'obtient facilement à partir des carbures isomères par migration de la double liaison. Il s'obtient à l'état de pureté presque absolue par déshydratation des 1,1- et 1,2-méthylcyclohexanols. D'autre part, dans le mélange de carbures obtenus par action de P₂O₅ ou de ZnCl₂ sur les 1,3- et 1,4-méthylcyclohexanols, on peut mettre en évidence la présence du Δ^1 -méthylcyclohexène par transformation en nitropipéridide C₇H₁₂(NO)NC₂H₁₀ fondant à 153°, ainsi que par oxydation en acide δ -acétylvalérique (A. 359, 287). On obtient un Δ^3 -méthylcyclohexène probablement homogène, E. 103°, D₁₅ 0,844, [α] + 110°, par action de la chaleur sur l'éther acide phthalique ou le méthylxanthogénate du 1,3-méthylcyclohexanol actif. KMnO₄, l'oxyde en acide β -méthyladipique (C. 1904 I, 1346, 1213). Δ^2 -Méthylcyclohexène, E. 103°, D₂₀ 0,7937, [α]_D + 81,47°, à partir du 1,3-méthylidocyclohexane (B. 34, 3252; 35, 2493). On obtient synthétiquement un méthylcyclohexène en chauffant la perséite (t. 1) avec HI (B. 25, R. 503).

Le méthénecyclohexane $\text{CH}_2 \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$, E. 106°, D₂₀ 0,8020, n_D =

* Les signes Δ^1 , Δ^2 , Δ^3 , etc., indiquent que la double liaison d'un composé non saturé se trouve située entre l'atome de carbone 1, 2, 3, etc., et le carbone qui le suit immédiatement. On se contente parfois de faire suivre le nom du composé non saturé d'un chiffre indiquant la position de la double liaison, p. ex. méthylcyclohexène-1. D'une manière analogue, la position de l'oxydyle ou du groupement cétonique des alcools et des cétones se trouve fréquemment indiquée par un chiffre placé immédiatement à la suite du nom, p. ex. 4-méthylcyclohexanone-3.

1,4516, isomère des tétrahydrotoluènes s'obtient à partir de l'acide cyclohexène-acétique (p. 510) ou par action de la potasse alcoolique sur l'iodure d'hexahydrobenzyle (A. 359, 291; B. 40, 4863). Il conduit par oxydation permanganique à un mélange de cyclohexanone et d'un glycol $C_7H_{12}(OH)_2$, F. 77°, qui, par action de SO_3H_2 étendu à chaud, se transforme en hexahydrobenzaldéhyde. Sous l'influence de l'acide sulfurique alcoolique à l'ébullition, il s'isomérisé en Δ^1 -méthylcyclohexène; nitrolopipéridide, F. 127°.

Un certain nombre de tétrahydrobenzènes homologues s'obtiennent par déshydratation des cyclohexanols correspondants; en ce qui concerne l'existence d'isomères, tout ce qui a été dit plus haut sur cette question peut leur être appliqué. 1,2-Diméthylcyclohexène-1, E. 132°; on l'obtient d'autre part par déshydratation du 2,2-diméthylcyclohexanol et transposition d'un groupement méthyle (inverse de la transposition pinacolique, v. t. I); il fournit facilement un dibromure cristallisé, F. vers 138° (communic. de H. Meerwein). 1,3-Diméthylcyclohexène, E. 124°. 1,4-Diméthylcyclohexène-1 (B. 41, 2632). 1,1-Diméthylcyclohexène, E. 117°, à partir de la diméthylidihydro-résorcine; il fournit par oxydation permanganique un mélange d'acides α,α - et β,β -diméthyladipiques (C. 1907 I, 239). Δ^1 -Ethyl, propyl- et -isopropylcyclohexènes, E. 135°, 155° et 156°; ils prennent naissance par migration de la double liaison à partir des éthylidène-, propylidène- et isopropylidène-cyclohexanes, E. 138°, 158° et 164° (A. 360, 44). Allylcyclohexane $C_8H_{14}.CH_2.CH=CH_2$, E. 149°, condensation du bromure d'allyle avec le bromure de cyclohexylmagnésium (C. 1910 II, 387).

α -Cyclogéranolène, 1,3,3-triméthylcyclohexène-5 $CH_3C.CH_2.C(CH_3)_2$, E. 139-144°;
 $CH.CH_2.CH_2$

il prend naissance à côté du β -cyclogéranolène isomère par action de l'acide sulfurique sur le géranolène, terpène oléfinique (p. 528); on l'obtient également par action de l'acide phosphorique à l'ébullition sur le diméthylhepténoïl synthétique $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.CH=C(CH_3)_2$ (B. 37, 848), ainsi que par action du chlorure de zinc sur le dihydroisoacétophorol ou 3,5,5-triméthylcyclohexanol (p. 499); il fournit un nitrosochlorure difficilement soluble et un nitrosate (A. 324, 97, 112).

Les Δ^1 - et Δ^2 -1,4-méthylisopropylcyclohexènes, le *carvométhène* et le *menthène* jouissent d'une importance toute particulière; ils possèdent des relations étroites, en effet, avec les terpènes et seront étudiés à ce chapitre (v. hydroterpènes).

1c. Carbures cyclohexadiéniques ou dihydrobenzéniques.

A ce groupe appartiennent les terpènes monocycliques naturels que l'on peut envisager comme des dihydro-p-cymènes ou des dihydro-m-cymènes et qui possèdent des propriétés tout à fait analogues à celles des différents dihydrobenzènes synthétiques.

La préparation du carbure le plus simple appartenant à cette série, le dihydrobenzène, à partir de l'éther succinylsuccinique a déjà été décrite précédemment (p. 479). Les éthers mono- et dialcoylsuccinylsucciniques conduisent par une méthode analogue aux monoalcoyl- et p-dialcoyldihydrobenzènes (B. 26, 232).

Les autres méthodes de préparation des cyclohexadiènes sont tout à fait analogues à celles des cyclohexènes. On les obtient: 1. à partir des cyclohexanediols, qui se préparent généralement eux-mêmes par réduction des dihy-

drorésorcines, composés facilement accessibles (p. 495) ou par déshydratation des cyclohexénols; 2. en chauffant les dibromures des cyclohexènes avec la quinoléine (v. B. 42, 693); 3. par distillation des phosphates des diaminocyclohexanes dans un courant de CO_2 , dans certains cas sous pression réduite (A. 328, 88; C. 1909 II, 356).

Les carbures dihydrobenzéniques possèdent une odeur piquante, faiblement alliagée; ils se polymérisent facilement et se résinifient. Ils fournissent par action d'acide sulfurique alcoolique ou d'un mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique des colorations caractéristiques allant du rouge au rouge-bleu. Les agents d'oxydation les transforment en dérivés benzéniques.

La position de la double liaison et, avant tout, la pureté de ces composés est la plupart du temps encore moins certaine dans le cas des dihydrobenzènes que dans le cas des tétrahydrobenzènes. Les constantes physiques conduisent à admettre l'existence d'un mélange d'hydrocarbures qui, d'après ses propriétés chimiques, se compose principalement du cyclohexadiène considéré. Application de la réfraction moléculaire à la détermination de la constitution des dihydrobenzènes, v. B. 43, 3076.

$\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadiène, dihydrobenzène $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} - \text{CH} \\ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}$, E. 81,5°, distillation du phosphate de 1,3-diaminohexaméthylène ou action de la quinoléine à chaud sur les 1,3-dichloro- et 1,2-dibromocyclohexanes: il se forme simultanément dans cette dernière réaction de petites quantités de cyclohexène et de $\Delta^{1,4}$ -dihydrobenzène isomère $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \diagdown \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}$, E. 81,5°, que l'on peut obtenir comme produit principal à partir du 1,4-diaminocyclohexane. Le cyclohexadiène-1,4 fournit facilement un tétrabromure, F. 188°, le cyclohexadiène-1,3, par contre, un dibromure, F. 109°, vraisemblablement le 1,4-dibromo- Δ^2 -cyclohexène, qui se transforme en benzène lorsqu'on le chauffe avec la quinoléine. Le dihydrobenzène qui se forme à partir du 1,4-dibromocyclohexane est un mélange des deux isomères (A. 328, 105; B. 41, 2479; 42, 693; C. 1904 II, 1736).

$\Delta^{1,3}$ -Dihydrotoluène $\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{CH}_3$, E. 111°; il s'obtient à partir du phosphate de m-diaminohexahydrotoluène et fournit par oxydation permanganique la méthyldioxyhexaméthylènedione ou méthylcyclohexanonediol (p. 495) et ultérieurement de l'acide succinique et de l'acide oxalique; bien que cet hydrocarbure ne soit pas homogène, ces réactions démontrent sa constitution (B. 41, 1698). $\Delta^{2,4}$ -Dihydrotoluène, E. 106°, $D_{20} 0,8274$ (B. 41, 2484). $\Delta^{2,6}$ -Dihydrotoluène, E. 109°, $D_{20} 0,8292$ (B. 41, 2630).

1,1-Diméthylcyclohexadiène, v. B. 36, 2692; C. 1909 II, 356.

Dihydro-o-xylène, cantharène $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3)_2$, E. 135°; on l'obtient à partir de l'acide cantharique $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$, qui se forme lui-même par distillation de la cantharidine en présence de chaux vive. Il possède une odeur analogue à celle des terpènes et se résinifie à l'air (Piccard 1878; B. 25, 2453; A. 328, 115).

$\Delta^{3,5}$ -Dihydro-m-xylène, E. 129°, $D_{15} 0,8203$; on l'obtient à partir du 3,5-diamino-1,3-diméthylcyclohexane et par hydrogénation du 1,3-diméthyl-5-chlorocyclohexadiène-3,5, produit d'action de PCl_5 sur la 1,3-diméthylcyclohexénone (B. 43, 3111). $\Delta^{2,4}$ -Dihydro-m-xylène, E. 129°, $D_{20} 0,8225$, v. B. 41, 2631. On obtient par condensation de la méthylhepténone $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{COCH}_3$ (p. 527) à l'aide de ZnCl_2 un mélange d'hydrocarbures qui renferme, à côté de m-xylène et de tétrahydro-m-xylène, un dihydro-m-xylène (C. 1909 II, 357).

$\Delta^{1,3}$ -Dihydro-p-xylène, E. 135-138°, $D_{19} 0,8314$; on l'obtient par une réaction

caractéristique en faisant agir la potasse alcoolique à l'ébullition sur la dichloro- $\alpha\beta$ -pulénone (p. 502) ; il se polymérise très facilement. Par oxydation permanganique, il donne naissance à l'acétylacétone, réaction qui fixe sa constitution (B. 41, 1816; 42, 2404). $\Delta^{2,3}$ -Dihydro-p-xylène, E. 133° (B. 41, 2633). Dihydro-p-diéthylbenzène, E. 180-185°.

Appendice : Carbures cyclohexylacétyléniques. — Les dérivés du cyclohexane qui renferment dans leur noyau soit une liaison acétylénique soit deux doubles liaisons en position allénique ne sont pas pour des raisons stériques, susceptibles d'existence, ou se distinguent tout au moins par leur instabilité : les cyclohexylacétylènes, au contraire, qui renferment une liaison acétylénique dans la chaîne latérale ont pu être obtenus par les méthodes habituelles de la série acyclique.

Cyclohexylacétylène $C_8H_{11}C:CH$, E. 131°, action de KOH sur le cyclohexylchloréthylène ; il fournit un sel de Na qui fixe CO_2 en donnant naissance à l'acide hexahydrophénylpropionique (p. 510) (C. 1909 II, 2081). Cyclohexylallylène $C_8H_{11}CH_2C:CH$, E. 165-170°, v. C. 1910 II, 387.

2. Alcools hydroaromatiques cycliques.

Parmi les alcools cycliques que l'on rencontre à l'état naturel on doit ranger quelques-unes des combinaisons étudiées autrefois au chapitre des sucres, la quercite et l'inosite, ainsi que les alcools terpéniques monocycliques étudiés en même temps que les terpènes (p. 536).

Les alcools hydroaromatiques s'obtiennent synthétiquement par hydrogénation des phénols à l'aide d'hydrogène en présence de nickel divisé ou bien à partir de certains dérivés hydroaromatiques, généralement les cétones correspondantes, qui conduisent, par réduction, à des alcools cycliques secondaires et par action des iodures d'alcoylmagnésium (t. I), à des alcools tertiaires (B. 34, 2877; A. chim. phys. [8] 10, 527). La fixation d'oxygène sur les dérivés mixtes du cyclohexylmagnésium, l'action de l'acide nitreux sur les amines cycliques, la fixation d'eau sur les cyclohexènes, sous l'influence de l'acide acétique cristallisable et de l'acide sulfurique concentré à chaud, conduisent également à des cyclohexanols. Un certain nombre d'alcoylcyclohexanols sont connus sous des formes stéréoisomères.

2a. Alcools cyclohexaniques ou hexahydrobenzéniques.

| NOMS | F. | E. | D. | |
|-------------------------------------|-----|------|--------------|----------------------------------|
| Cyclohexanol | 15° | 160° | 0,9471 (22°) | |
| 1-Méthyl-cyclohexanol | 12° | 157° | 0,9387 (12°) | B. 34, 2880. C. 1904 II, 219. |
| 2-Méthyl-cyclohexanol | — | 165° | 0,936 (14°) | C. 1909 I, 850. |
| 3-Méthyl-cyclohexanol | — | 172° | 0,926 (12°) | C. 1905 I, 742. |
| 4-Méthyl-cyclohexanol | — | 174° | 0,924 (14°) | |
| 1-Ethyl-cyclohexanol | 33° | 166° | — | C. 1904 II, 219. |
| 1,2-Diméthyl-cyclohexanol | — | 166° | 0,926 (14°) | C. 1905 II, 483. |
| 1,3-Diméthyl-cyclohexanol | — | 169° | 0,911 (14°) | C. 1907 I, 1696. |

| NOMS | F. | E. | D. | |
|----------------------------|------|--------------|--------------|------------------|
| 1,4-Diméthyl-cyclohexanol. | 50° | 170° | — | C. 1906 I, 1096. |
| 2,2-Diméthyl-cyclohexanol. | 6°,5 | 63° (18 mm.) | — | — |
| 2,4-Diméthyl-cyclohexanol. | — | 179° | 0,9073 (16°) | C. 1906 I, 1248. |
| 2,5-Diméthyl-cyclohexanol. | — | — | 0,9073 (16°) | — |
| 2,6-Diméthyl-cyclohexanol. | — | 174°,5 | — | B. 28, 781. |
| 3,3-Diméthyl-cyclohexanol. | 12° | 78° (15 mm.) | 0,9129 (15°) | C. 1907 I, 964. |
| 3,4-Diméthyl-cyclohexanol. | — | 189° | 0,9119 (16°) | C. 1906 I, 1248. |
| 3,5-Diméthyl-cyclohexanol. | — | 187° | 0,9019 (16°) | A. 297, 160. |

Cyclohexanol, hexahydrophénol $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{CHOH}$; on l'obtient : 1. par réduction de la cyclohexanone à l'aide de sodium et d'éther humide (B. 34, 2800); 2. par réduction à l'aide de poudre de zinc et d'acide acétique du p-iodohexahydrophénol, produit d'action de l'acide iodhydrique sur la quinite; 3. par action de l'acide nitreux sur l'aminohexaméthylène (v. plus loin) et sur la cyclopentylméthylamine (p. 18) (A. 302, 20); 4. en faisant passer un mélange de vapeurs de phénol et d'hydrogène à 170° sur du nickel réduit (C. 1904 I, 454, 727; 1905 I, 1243); 5. par action de l'oxygène sur le chlorure de cyclohexylmagnésium (C. 1907 I, 1695). Il possède une odeur de fusel et est plus soluble dans l'eau que les alcools acycliques renfermant 6 atomes de carbone (B. 26, 229). Dérivé acétylé, F. 104°. HBr le transforme en bromocyclohexane (p. 482). Par oxydation nitrique (acide nitrique D. 1,2) ou permanganique, il fournit avec un excellent rendement l'acide adipique (méthode de préparation de cet acide) (B. 41, 575; C. 1908 I, 1835). **Ether oxyde méthylique** $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCH}_3$, E. 135,5°, action de CH_3I sur le cyclohexanol sodé ou hydrogénation de l'anisol à l'aide d'hydrogène et de nickel. Ethers sels du cyclohexanol, v. C. 1905 I, 1014. **Oxyde de cyclohexyle** $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}$, E. 276°, hydrogénation de l'oxyde de phényle à l'aide d'hydrogène en présence de nickel (B. 44, 1001).

3-Méthylcyclohexanol; on l'obtient sous sa forme gauche $[\alpha]_D^{20} = -3^{\circ}40'$ par réduction de la 3-méthylcyclohexanone optiquement active (B. 30, 1534).

1-Méthylcyclohexanol; il se prépare synthétiquement par action du dérivé dimagnésien mixte du 1,5-dibromopentane sur l'éther acétique (v. p. 5) (C. 1907 II, 681).

3-Méthyl-6-propyl-, 3-méthyl-6-isobutyl- et 3-méthyl-6-isoamylcyclohexanol, E_{25} 112°, F. 69° et E_{25} 137°; on obtient synthétiquement ces alcools en chauffant vers 220° la 3-méthylcyclohexanone avec les alcools propylique, isobutylique ou isoamylique en présence de sodium (C. 1905 I, 872, 1100). **3,6,6-Triméthylcyclohexanol, pulénol**, E. 188°, v. A. 329, 87.

Hexahydrothymol et hexahydrocarvacrol, v. menthol et carvomenthol, p. 535, 536.

Alcools cycliques polyvalents. — Ils prennent naissance : 1. par réduction des polycétocyclohexanes; 2. par hydrogénation des phénols polyvalents à l'aide d'hydrogène en présence de nickel (C. 1908 II, 240); 3. par oxydation permanganique ménagée des cyclohexènes ou par transformation des halohydrines correspondantes.

trans-Cyclohexane-1,2-diol, o-dioxyhexahydrobenzène $\text{C}_6\text{H}_{10}[1,2](\text{OH})_2$, F. 100°, E. 225°; il se forme par oxydation permanganique du tétrahydrobenzène (A. 302, 21) ou par hydrogénation de la pyrocatechine. Le *cis*-1,2-cyclohexanediol

isomère, F. 404°, E. 236°, s'obtient à partir de l'iodhydrine correspondante, l'*o*-iodocyclohexanol $C_6H_{10}I(OH)$, F. 42°, qui se forme par action de l'iode en présence d'oxyde de mercure sur le cyclohexène et fournit tout d'abord sous l'influence de Ag_2O ou de KOH l'oxyde de cyclohexène $C_6H_{10}>O$, E. 131°, à forme oxyde d'éthylène; cet oxyde se combine à l'eau en conduisant au *cis*-cyclohexanediol, au bisulfite en fournissant l'acide cyclohexanolsulfonique $C_6H_{10}(OH)SO_3H$, à l'ammoniaque en donnant naissance à l'*o*-aminocyclohexanol $C_6H_{10}[1,2](NH_2)(OH)$, F. 66°, E. 249° (C. 1905 II, 4337).

1-Méthylcyclohexane-1,2-diol, F. 67°, à partir du Δ^1 -méthylcyclohexène; il se transforme lorsqu'on le chauffe avec l'acide oxalique en 1,2-méthylcyclohexanone.

Oxyde de 4-méthylcyclohexène-1,2, E. 146°, action de KOH sur la chlorhydrine du Δ^3 -méthylcyclohexène (A. 336, 340).

Cyclohexane-1,3-diol, F. 65°, hydrogénation de la résorcine à l'aide d'hydrogène en présence de Ni à 130° (C. 1908 II, 240).

Quinite, cyclohexane-1,4-diol $HOCH \begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{matrix} CHOH$, forme *cis*-, F. 402°, forme *trans*-, F. 439°; on l'obtient en traitant la cyclohexane-1,4-dione (p. 495) par l'amalgame de sodium dans un courant de CO_2 (A. v. Baeyer 1892) ainsi que par hydrogénation de l'hydroquinone à l'aide d'hydrogène en présence de nickel. Elle possède une saveur d'abord sucrée puis amère, est très soluble dans l'eau et l'alcool et se transforme par oxydation chromique en quinone (B. 25, 1038); chauffée avec l'acide sulfurique à 60 p. 100, elle se condense partiellement en un hydrocarbure qui semble être le phénylcyclohexane (p. 591) (B. 34, 506). La quinite est utilisée comme matière première pour la préparation des dérivés hydrogénés simples du benzène (B. 26, 229); elle se combine à l'acide iodhydrique en donnant naissance au *p*-iodocyclohexanol et au *p*-diiodocyclohexane; le premier de ces composés fournit par réduction l'hexahydrophénol, le deuxième l'hexahydrobenzène (p. 481). Le *p*-dibromocyclohexane se transforme facilement en *dihydrobenzène* (p. 486) (B. 26, 230).

2,5-Diméthylquinite, à partir de la dicétone correspondante (B. 25, 2122).

Phloroglucite, cyclohexane-1,3,5-triol $HOCH \begin{matrix} \diagup CH_2-CH(OH) \\ \diagdown CH_2-CH(OH) \end{matrix} CH_2 + 2H_2O$, F. 184° (anhydre); on l'obtient par réduction de la phloroglucine à l'aide d'amalgame de sodium en maintenant la solution sensiblement neutre (B. 27, 357).

Cyclohexane-1,2,3-triol, forme α , F. 408°, forme β , F. 424°, oxydation permanganique du Δ^2 -éthoxycyclohexène et saponification par HBr concentré de l'éthoxycyclohexanediol intermédiairement formé (C. 1910 I, 2017).

Quercite, cyclohexanepentol $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH(OH)-CH(OH) \\ \diagdown CH(OH)-CH(OH) \end{matrix} CH(OH)$, F. 235°, $[\alpha]_D^{20} = +24,46^\circ$; elle est contenue dans les glands de chêne dont l'extrait aqueux est débarrassé des glucoses par fermentation sous l'influence de la levure de bière; on l'extrait en outre en quantité plus considérable (1,35 p. 100) des feuilles de palmier *Chamærops humilis* (C. 1908 I, 267). La quercite ne fermente pas sous l'influence de la levure; elle se transforme par action de Hl en benzène, hexane, phénol, quinone et hydroquinone (Prunier), par oxydation nitrique en acide mucique et acide trioxyglutarique (v. l. I); sous l'influence de $KMnO_4$ en solution, elle fournit principalement, à côté d'acide oxalique et d'acide carbonique, de l'acide malonique (B. 29, 1762). On extrait des feuilles

de *Gymnema sylvestre* une quercite gauche, F. 174° (anhydre), $[\alpha]_D = -73^\circ,9$. Dérivé pentaacétylé, F. 125° (C. 1904 II, 329).

Inosite, *hexahydrohexaoxybenzène*, *cyclohexanehol* $C_6H_6(OH)_6$, alcool dont on peut prévoir, suivant la position relative des groupements oxhydryles, 7 formes inactives, deux formes actives et une forme racémique (comp. t. I). On ne connaît jusqu'à présent avec certitude qu'une modification inactive, les deux modifications actives et la modification racémique.

***i*-Inosite**, *phléomannite*, *dambose* $C_6H_6(OH)_6 + 2H_2O$, F. 225° (anhydre); on la trouve dans le muscle cardiaque et dans l'urine après absorption d'une quantité d'eau exagérée; on la rencontre également dans les haricots verts, les fruits de *Phaseolus vulgaris* et les semences vertes des pois de jardins. L'inosite chauffée avec HI à 170° fournit du phénol, de l'iodophénol et des traces de benzène (Maquenne). L'acide nitrique concentré transforme l'*i*-inosite en di- et tétraoxyquinone (p. 256, 257), ainsi qu'en acide rhodizonique (p. 258) (B. 20, R. 478; 23, R. 26; C. 1908 I, 269). Chauffée avec P_2O_5 , elle fournit du furfurole de la même manière que les sucres acycliques (C. 1908 I, 2152). **Dambonite** $C_6H_6(OH)_4(OCH_3)_2 + 3H_2O$, éther diméthylé de l'*i*-inosite, contenue dans le caoutchouc du Gabon. **Hexaacétate d'*i*-inosite**, F. 211°.

***d*-Inosite**, F. 247°, $[\alpha]_D + 65^\circ$, action de l'acide iodhydrique sur la pinite; elle se comporte vis-à-vis de l'acide nitrique de la même manière que l'*i*-inosite. **Pinite**, *matérite* $C_6H_6(OH)_5(OCH_3)$, F. 186°, $[\alpha]_D + 63,51^\circ$; on la rencontre dans le suc de *Pinus lambertiana* et dans le caoutchouc que l'on extrait de la liane *Mateza roritina* de Madagascar.

l*-Inosite**, F. 238°, $[\alpha]_D - 55^\circ$, action de l'acide iodhydrique sur la québrachite; elle se comporte vis-à-vis de l'acide nitrique de la même manière que l'*i*-inosite. **Québrachite** $C_6H_6(OH)_5OCH_3$, F. 186°, $[\alpha]_D - 80^\circ$, contenue dans l'écorce du Quebracho. (d+l*-Inosite**, F. 253°.

Scyllite $C_6H_{12}O_6$, F. vers 340°; découverte en 1856 par Staedler, elle constitue vraisemblablement une deuxième inosite inactive. Elle se trouve dans les organes de divers Plagiostomes par exemple *Scyllium canicula*; on la rencontre en quantités notables dans les intestins des raies et des requins d'où on peut l'extraire par l'intermédiaire de son sel de Pb peu soluble (B. 40, 1821).

Cocosite $C_6H_{12}O_6$, F. 343-350°, extraite des feuilles de *Cocos nucifera* et *Cocos plumosa*; elle jouit de propriétés analogues à celles de l'inosite et s'oxyde de la même manière sous l'influence de l'eau oxygénée en acide rhodizonique. Dérivé hexaacétylé, F. vers 300° (C. 1908 I, 267).

Appendice: Sous le nom de **phénose** $C_6H_6(OH)_6$ (?) on a décrit une substance déliquescence à l'air, qui possède une saveur sucrée, réduit la liqueur de Fehling et n'est pas fermentescible. On l'obtient par action d'une solution de carbonate de soude sur le produit de fixation de 3 ClOH sur le benzène: $C_6H_6Cl_3(OH)_3$ (A. 136, 323).

2b. Alcools cyclohexéniques et cyclohexadiéniques. — Δ^3 -Cyclohexénol, **tétrahydrophénol** $CH \begin{matrix} \diagup CH - CH_2 \\ \diagdown CH_2 - CH_2 \end{matrix} CHOH$, E. 163°, distillation du p-iodocyclohexanol (p. 489) en présence de quinoléine.

Ethers oxydes méthylé et éthylique du Δ^3 -cyclohexénol C_6H_9OR , E. 139° et 154°; on les obtient par action d'une solution alcoolique de potasse à l'ébullition sur les méthyl- et éthyliodhydrines du cyclohexène, produits d'action de I et HgO sur une solution alcoolique de cyclohexène. Les dibromures pré-

cédents, saponifiés puis réduits par la poudre de zinc et l'alcool, fournissent

le Δ^2 -cyclohexénol $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CHOH}$, E. 165° (décomp.). Uréthane, F. 108°

(C. 1905 II, 1339). Acétate de Δ^2 -cyclohexénol, E. 180-182°; on l'obtient en chauffant la cyclohexanone avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium (B. 41, 564).

On obtient toute une série de Δ^2 -cyclohexénols par réduction des 3-alcoyl- Δ^2 -cyclohexénones (p. 498), par exemple le 3-méthyl- Δ^2 -cyclohexénol, E. 176° (A. 289, 131).

Alcool dihydrocuminique $\text{C}_9\text{H}_{13}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, E. 93°, contenu dans les essences de gingergras et de menthe crépue (B. 44, 460). On l'obtient en outre en chauffant le β -phellandrène-glycol (p. 533) avec SO_2H_2 étendu.

2c. Dérivés sulfurés des alcools hydroaromatiques. — **Cyclohexylmercaptan**, hexahydrothiophénol $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SH}$, E. 158-160°, huile incolore, fortement réfringente et possédant une odeur pénétrante de mercaptan; on l'obtient en petite quantité par action de KSH sur les cyclohexanes halogénés ou, plus facilement, par dédoublement à l'aide d'ammoniaque de l'éther cyclohexyl-xanthogénique $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{S}\cdot\text{CSOC}_2\text{H}_5$, E. 152°. On le prépare par action du S sur le chlorure de cyclohexylmagnésium (C. 1910 I, 1830) ou par réduction du chlorure d'acide cyclohexanesulfonique, E. 15 127°, à l'aide d'étain et d'HCl. Il fournit un sel de mercure peu soluble. **Sulfure de méthyle et de cyclohexyle**, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{S}\cdot\text{CH}_3$, E. 180°, action de CH_3I sur le sel de Na. **Disulfure de dicyclohexyle** ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{S}_2$), E. 288°, action de l'iode sur le sel de Na (B. 39, 392; 40, 2220).

3. Alcools hydroaromatiques extracycliques. — On les obtient : 1. par condensation des dérivés mixtes cyclohexylmagnésiens avec les aldéhydes et les cétones; 2. à partir des éthers cyclohexanecarboniques et des cétones hydroaromatiques extracycliques par réduction ou par action des dérivés organomagnésiens mixtes; 3. par oxydation des alcoylidénecyclohexanes à l'aide de permanganate de potassium étendu.

Cyclohexylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ E. 181° D₄ 0,944 (C. 1904 II, 704.
Cyclohexylméthylcarbinol . . . $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ » 189° D₄ 0,946 (C. 1907 I, 1695.
Cyclohexyldiméthylcarbinol . $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ E₂₀ 96° D₄ 0,938 (B. 40, 4165.
Alcool β -cyclohexyléthylque. $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ E. 206° B. 41, 2628.

1-Méthylcyclohexane-1,7-diol $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, F. 77°, oxydation permanganique du méthylénecyclohexane; il se transforme par action des acides en hexahydrobenzaldéhyde (A. 347, 331).

1-Isopropylcyclohexane-1,7-diol $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, F. 83°, action de CH_3MgI sur l'éther 1,4-cyclohexanocarbonique; il donne naissance, par transposition pinacolique sous l'influence de SO_2H_2 , au 1-méthyl-1-acétylcyclohexane (C. 1910 II, 466).

4a. Amines hydroaromatiques cycliques. — On les obtient 1. par réduction des nitrohexahydrobenzènes à l'aide de zinc ou d'étain et d'acide chlorhydrique ou des oximes des cétones correspondantes à l'aide de sodium en solution alcoolique; les m-diamines en particulier prennent naissance par réduction des hydroxylamino-oximes, produits de fixation de l'hydroxylamine sur les cyclohexénone-oximes (p. 497); 2. par hydrogénation des amines phénoliques à l'aide d'hydrogène en présence de Ni (C. 1904 I, 884;

B. 41, 991); 3. en chauffant les cyclohexanones avec le formiate d'ammonium ou les formiates des bases organiques (A. 343, 54); 4. par action du brome et des alcalis sur les amides cyclohexanecarboniques (B. 40, 2064).

Aminocyclohexane, cyclohexylamine $C_6H_{11}NH_2$, base forte, E. 134°, odeur analogue à celle de la coniine; peu soluble dans l'eau. On l'obtient à partir de la cyclohexanone-oxime (p. 494) ou du nitrocyclohexane $C_6H_{11}NO_2$, E. 206°. Lorsqu'on fait passer un mélange de vapeurs d'aniline et d'hydrogène à 490° sur du nickel réduit, il se forme à côté de cyclohexylamine, de la cyclohexylaniline $C_6H_{11}NHC_6H_5$, E.₃₀ 71°, et de la dicyclohexylamine $(C_6H_{11})_2NH$, E.₃₀ 145° (C. 1904 I, 884). Acétamidocyclohexane, F. 104°. Le dérivé benzoylé, F. 147° s'obtient par transposition de l' α -hexahydrobenzophénone-oxime (v. ce nom) (B. 30, 2863). Dérivé de la phénylurée, F. 180°. Dérivé de la phénylthio-urée E. 147° (A. 302, 22). **Cyclohexylméthyl-, éthyl- et diméthylamine**, E. 145°, 164° et 165°; on les obtient par hydrogénation des alcoylanilines à l'aide d'hydrogène en présence de Ni (C. 1904 II, 105).

1.1-Aminométhylcyclohexane $C_6H_{10}(CH_2)NH_2$, E. 143°, à partir du 1,1-nitrométhylcyclohexane, E.₃₀ 110° et par la méthode 4 (C. 1910 II, 1377). Dérivé benzoylé, F. 101°.

1.2-Aminométhylcyclohexane, E. 150°, dérivé benzoylé, F. 147°.

1.3-Aminométhylcyclohexane, E. 152°, dérivé benzoylé, F. 163°; on l'obtient par réduction de la méthylcyclohexanone-oxime et du 1,3-nitrométhylcyclohexane, E.₃₀ 120°; il se transforme, par action de l'oxyde d'argent sur son dérivé bromé à l'azote, en méthylcyclohexylhydrazine $C_6H_{10}(CH_2)NHNH_2$ (C. 1900 I, 653).

1.4-Aminométhylcyclohexane, E. 151°, dérivé benzoylé, F. 181°.

o-Diaminocyclohexane $C_6H_{10}[1,2](NH_2)_2$, E. 183-185°, action des hypobromites alcalins puis de l'acide chlorhydrique sur l'amide hexahydroanthranilique (p. 507); il se combine aux aldéhydes aromatiques de la même manière que les o-diamines aromatiques en donnant naissance à des aldéhydines (p. 132) (A. 295, 187).

m-Diaminocyclohexane, E. 193°, odeur d'éthylidènediamine, soluble dans l'eau; l'acide nitreux le dédouble en azote et dihydrobenzène (A. 278, 39; J. pr. Ch. [2] 80, 503). Dérivé diacétylé, F. 256°.

p-Diaminocyclohexane, liquide (B. 27, 1449).

m-Diaminohexahydrotoluène $C_6H_8[1,3,3](CH_3)(NH_2)_2$, E.₂₇ 85-89°; **m-diaminohexahydroxylène**, E.₂₇ 103-105°, **m-diaminohexahydro-m-cymène**, E.₁₀ 103-105°, à partir des hydroxylaminoximes correspondantes, **gem-diméthyl-3,5-diaminocyclohexane**, E.₁₀ 103-105° (A. 328, 105). V. également les amines cycliques de la série terpanique et menthanique étudiées au chapitre des terpènes.

4b. Amines hydroaromatiques extracycliques. — **Cyclohexylméthylamine, hexahydrobenzylamine** $C_6H_{11}.CH_2NH_2$, E. 163°, dérivé benzoylé, F. 108°, action de l'hypobromite de potassium sur la cyclohexylacétamide, ou réduction de l'hexahydrobenzonnitrile (A. 353, 298). L'acide nitreux le transforme partiellement par « extension » de la chaîne en alcool subérylique (p. 25) (A. 353, 326). **β -Cyclohexyléthylamine** $C_6H_{11}.CH_2.CH_2NH_2$, E. 188°, réduction du cyclohexylacétonitrile (A. 353, 297).

5. Cétones hydroaromatiques cycliques.

a) Cétones cyclohexaniques (hexahydrobenzéniques). — Ces cétones constituent des matières premières très facilement accessibles; elles servent de point de départ pour la préparation d'un grand nombre de combinaisons cycliques et ont été pour cette raison étudiées en détail.

Méthodes de préparation : 1. On oxyde les cyclohexanols correspondants par l'acide chromique ou bien l'on fait passer leurs vapeurs sur du cuivre métallique finement divisé à 300° (C. 1903 I, 1212). 2. Action des acides étendus sur les cyclohexèneglycols. *Méthodes synthétiques*. 3. Distillation des sels de Ca ou des anhydrides de l'acide pimélique et de ses dérivés alcoylés (p. 7 et C. 1907 II, 685). 4. Saponification des éthers cyclohexanonecarboniques synthétiques et de leurs dérivés de substitution alcoylés, avec élimination consecutive de CO₂. 5. Action de NaNH₂ et des alcoylhalogènes sur la 1,3-méthylcyclohexanone; on parvient ainsi à substituer un atome d'H voisin du groupement CO par un groupement alcoyle (C. 1905 I, 605). 6. On obtient une série de 1,2-alcoylcyclohexanones par action des alcoylhalogènes sur le dérivé magnésien de la 1,2-chlorocyclohexanone (C. 1906 II, 126).

Propriétés. — 1. Les cyclohexanones se combinent, de la même manière que les cétones acycliques, à l'hydroxylamine, la phénylhydrazine, la semicarbazide, l'acide cyanhydrique, etc., et certaines d'entre elles au bisulfite de soude. 2. Par réduction à l'aide de Na au sein de l'éther humide, elles conduisent aux cyclohexanols. 3. Sous l'influence de l'éthylate de sodium ou de l'acide chlorhydrique gazeux, elles se condensent comme l'acétone ordinaire par élimination d'eau entre 2 ou 3 molécules (v. cyclohexanone). 4. La benzaldéhyde réagit sur un ou deux groupements méthylène voisins du groupement CO des cyclohexanones en donnant naissance à des dérivés mono- et dibenzylidéniques caractéristiques (C. 1908 I, 638). 5. Les cyclohexanones fournissent avec l'éther acétique en présence de Na des 1,2-acétylcyclohexanones, avec l'éther oxalique en présence d'éthylate de sodium des éthers 1,2-cyclohexanone-oxaliques (A. 348, 91), avec NaNH₂ et CO₂ des éthers 1,2-cyclohexanonecarboniques (C. 1910 II, 1378). 6. Avec PCl₅, on obtient tout d'abord des dichlorures instables qui perdent immédiatement HCl en se transformant en chlorocyclohexènes. 7. KMnO₄ ou NO₂H oxydent les cyclohexanones renfermant le groupement -CO.CH₂- en acides adipiques. 8. L'acide de Caro dédouble certaines d'entre elles en donnant naissance à des α -lactones (B. 33, 858). 9. Les cyclohexanone-oximes fournissent sous l'influence de SO₃H₂ concentré ou de PCl₅ des α -lactames, sous l'influence de P₂O₅ et par ouverture de la chaîne cyclique, des nitriles d'acides gras non saturés (A. 312, 173; 346, 266). 10. A la lumière solaire et en présence d'eau, les cyclohexanones se dédoublent partiellement en acides gras saturés et en aldéhydes non saturés correspondantes (B. 41, 1071).

| | E. | D. | |
|--------------------------------------|--------|--------------|------------------|
| Cyclohexanone | 155°,4 | 0,9471 (22°) | |
| 2-Méthyl-cyclohexanone | 163° | 0,9246 (18°) | C. 1905 I, 742. |
| 3-Méthyl-cyclohexanone | 168° | 0,9111 (18°) | |
| 4-Méthyl-cyclohexanone | 169° | 0,9332 (0°) | |
| 2,2-Diméthyl-cyclohexanone | 170° | 0,9141 (20°) | A. 376, 159. |
| 3,3-Diméthyl-cyclohexanone | 174° | | C. 1907 I, 964. |
| 3,4-Diméthyl-cyclohexanone | 187° | | C. 1906 I, 1248. |
| 3,4-Diméthyl-cyclohexanone | 175° | | B. 27, 594. |
| 2,6-Diméthyl-cyclohexanone | 176°,5 | 0,9124 (16°) | C. 1906 I, 1248. |
| 2,4-Diméthyl-cyclohexanone | 182° | 0,8994 (17°) | A. 297, 163. |
| 3,5-Diméthyl-cyclohexanone | | | C. 1906 I, 1248. |
| 2,5-Diméthyl-cyclohexanone | 176° | 0,9083 (13°) | A. 357, 202. |

Cyclohexanone, cétone pimélique, cétone hexaméthylène $\text{CO} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$, huile à odeur de menthe; on l'obtient: 1. par oxydation du cyclohexanol (p. 488); 2. par réduction du phénol à l'aide des courants alternatifs; 3. par distillation du n-pimélate de calcium ou de l'anhydride pimélique (t. I); 4. par action de CO_2 sur le dérivé magnésien du 1,5-dibromopentane (p. 5 et C. 1907 II, 684); 5. par réduction du nitrocyclohexane (p. 492) à l'aide d'acide acétique et de poudre de zinc (A. 302, 18). Les agents de réduction transforment la cyclohexanone en cyclohexanol (p. 488), l'acide nitrique (D.1,2) ou le permanganate l'oxydant en acide adipique (B. 39, 2202; C. 1905 I, 4243). Sous l'influence de l'éthylate de sodium ou de l'acide chlorhydrique, la cyclohexanone se condense par deux ou trois molécules en fournissant la cyclohexylidène-cyclohexanone ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}:(\text{C}_6\text{H}_{10})$), la dicyclohexylidène-cyclohexanone ($\text{C}_6\text{H}_{10}:(\text{C}_6\text{H}_8\text{O})$), le dodécahydrotriphenylène (v. ce nom) (B. 40, 453). Par insolation d'une solution hydroalcoolique de cyclohexanone, il se forme de l'acide caproïque et de l'aldéhyde Δ^2 -hexénique. L'acide sulfurique concentré isomérise la cyclohexanone-oxime en ϵ -caprolactame (v. t. I). La phénylhydrazone, F. 74-77°, fournit par élimination d' NH_3 sous l'influence des acides minéraux, le tétrahydrocarbazol (v. ce nom) (A. 278, 100). La cyclohexanone se condense avec la benzaldéhyde en donnant naissance à un dérivé monobenzylidénique et à un dérivé dibenzylidénique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:(\text{C}_6\text{H}_8\text{O})$, F. 53° (B. 40, 71) et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:(\text{C}_6\text{H}_8\text{O})_2$, F. 417°. En se maintenant dans certaines conditions, on parvient à isoler comme produits intermédiaires le mono- et le dialdol, F. 102° et 162° (C. 1908 I, 638). Par action de l'acide nitreux, on obtient la diisonitrosocyclohexanone $\text{HON}:(\text{C}_6\text{H}_8\text{O})_2$, F. 200° (décomp.) (C. 1909 II, 4549). Le chlore et le brome substituent facilement la cyclohexanone avec formation de 1,2-chloro- et 1,2-bromocyclohexanones, E.₁₀ 82° et E.₁₁ 89°. Par action d'un excès de brome, on obtient un tétrabromure, F. 120°, qui, sous l'influence de la chaleur, perd HBr en se transformant en 2,6-dibromophénol (A. 343, 40; J. pr. Ch. [2] 80, 487).

3-Méthylcyclohexanone $\text{CO} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$; sa modification droite $[\alpha]_D = +12,5^\circ$ prend naissance par dédoublement de la pulégone naturelle (p. 546) (B. 30, 23; J. pr. Ch. [2] 61, 477). C'est la cétone hydroaromatique que l'on obtient le plus facilement. NO_2H l'oxyde en un mélange d'acides α -et β -méthyladipiques (A. 336, 299). Son oxime, F. 44° (A. 332, 337) se transpose sous l'influence de SO_3H_2 concentré en un mélange de β - et de δ -méthyl- ϵ -caprolactames (A. 346, 253). Transformation en m-crésol, v. B. 32, 3338. La 3-méthylcyclohexanone, soumise à l'action de NaNH_2 et des iodures alcooliques, donne naissance aux 1-méthyl-4-éthyl-, 1-méthyl-4-propylcyclohexanones, E.₁₈ 84° et 98° et à un grand nombre de cyclohexanones homologues, comp. synthèse de la menthone, p. 543.

2,2-Diméthylcyclohexanone; on l'obtient par transposition pinacolique et « extension » de la chaîne pentatomique à partir du 1-isopropylcyclopentane-1,6-diol, p. 8.

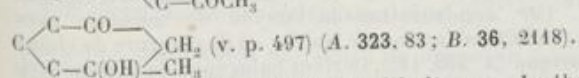
3,5,5-Triméthylcyclohexanone, dihydroisoacétophorone, E. 189°; on l'obtient par oxydation chromique du dihydroisoacétophorol, produit de réduction de l'isoacétophorone (p. 499). Transposition des oximes, v. A. 346, 236. **2,4,4-Triméthylcyclohexanone**, E. 191°, à partir de la 2,4,4-triméthylcyclohexanone (p. 499; A. 324, 97). **3,6,6-Triméthylcyclohexanone**, v. pulénone (p. 546).

Cétols cycliques. — **1,2-Cyclohexanolone** $\text{CO} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$, F. 113°; elle

se sublime très facilement; elle s'obtient par action des alcalis sur la 1,2-chlorocyclohexanone (v. plus haut) et conduit, par oxydation permanganique, à l'acide adipique (C. 1906 II, 125; J. pr. Ch. [2] 80, 488). **Méthyl-1,2-cyclohexanone** $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_9\text{O}(\text{OH})$, E. 12 86°, à partir de la méthylbromocyclohexanone (B. 35, 2695). **3-Méthyl-1,2,3-cyclohexanonediol** $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_9\text{O}(\text{OH})_2$, F. 65°; on l'obtient par oxydation permanganique de la méthylcyclohexénone synthétique (p. 498), ainsi que du $\Delta^{1,2}$ -dihydrotoluène (p. 486); sous l'influence de l'acide sulfurique étendu à l'ébullition, il fournit la méthylcyclohexanedione (B. 35, 1176).

1,3-Cyclohexanolones; on les obtient comme produits intermédiaires dans la formation des cyclohexénones à partir des 1,5-dicétones renfermant le

complexe $\begin{array}{c} \text{C}-\text{COCH}_3 \\ | \\ \text{C}-\text{COCH}_3 \end{array}$ ou bien vraisemblablement le complexe isomère

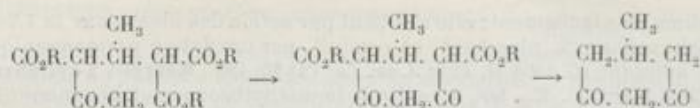


Cyclohexanediones, dicétohexaméthylènes. — La théorie permet de prévoir trois cyclohexanediones isomères dont deux seulement, les 1,3- et 1,4-cyclohexanediones sont connues; on n'a pu jusqu'à présent préparer qu'un dérivé méthylé de l'o-cyclohexanedione, le 1-méthyl-2,3-cyclohexanedione $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2$, F. 65°; il prend naissance par déshydratation du méthylcyclohexanonediol (v. plus haut) et possède une odeur quinonique très prononcée (B. 35, 1178).

1,3 Cyclohexanedione, dihydrorésorcine, m-dicétohexaméthylène

$\text{CO} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ ou $\text{CO} \begin{array}{c} \text{CH}=\text{C}(\text{OH}) \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ F. 104-106° (décomp.); elle possède le caractère d'un acide faible et par suite peut être envisagée comme une cétone alcool non saturée cyclique; on l'obtient en faisant agir dans un courant de CO_2 l'amalgame de sodium pur sur une solution aqueuse de résorcine à l'ébullition; on la prépare synthétiquement par condensation de l'éther γ -acétylbutyrique en présence d'éthylate de sodium (p. 50). La dihydrorésorcine est très soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, peu soluble dans l'éther. Elle possède une réaction acide, décompose les carbonates alcalins et alcalinoterreux et est directement étherifiable par l'alcool et HCl; elle fournit, d'autre part, une dioxime $\text{C}_6\text{H}_8(\text{NOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, F. 154°-157° (anhydre) qui, par réduction, se transforme en m-diaminocyclohexane. La dihydrorésorcine fixe HCN en donnant naissance au nitrile m-dioxyhexahydroisophtalique (p. 518) (A. 278, 20; 308, 184). PCl_5 réagit sur la cyclohexanedione en conduisant au chlorocétotétrahydrobenzène $\text{C}_6\text{H}_7\text{OCl}$, E. 23 104°, tandis que PCl_3 , au contraire, conduit au dichlorodihydrobenzène $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2$, E. 29 89° (C. 1903 I, 1352); par action de Br, on obtient la 2-bromodihyrorésorcine $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$. Par action de NaOBr, ou du chlorure de chaux, l'hydrorésorcine se transforme en acide glutarique et chloroforme (A. 322, 245); chauffée avec de l'eau de baryte à 150-160°, elle se dédouble avec formation d'acide acétylbutyrique (A. 294, 269).

Les homologues de la dihydrorésorcine prennent naissance, de même que la dihydrorésorcine elle-même, à partir de l'éther γ -acétylbutyrique (v. plus haut), par cyclisation d'éthers cétoniques analogues que l'on obtient eux-mêmes par fixation de l'éther malonique sodé sur les cétones non saturées α,β ou sur les éthers alcoylidène-acétylacétiques, ou par fixation de l'éther acétyl-sodé sur les éthers non saturés α,β . Par exemple, le produit qui se forme par condensation de l'éther éthylidène-acétylacétique avec l'éther malonique en présence d'éthylate de sodium conduit par saponification et élimination consécutive de CO_2 à la méthyl-dihydrorésorcine, F. 126° (A. 289, 137; 294, 253):



Isopropylidihydrosorscine $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2$, F. 82° (C. 1902 II, 415). **Phényldihydrosorscine** $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2$, F. 184° (décomp.). **1,2-Diphényldihydrosorscine**, F. 160°, condensation de l'éther phénylacétique avec la benzylidène-acétone en présence d'éthylate de sodium (B. 42, 4498). La **cinnaményldihydrosorscine** $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH})\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2$, condensation de l'éther malonique sodé avec la cinnamylidène-acétone, se transforme par action du chlorure de chaux en acide cinnaménylglutarique (p. 477 et A. 345, 206). La **diméthylidihydrosorscine** $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{[CH}_2\text{CO]}_2\text{CH}_2$, F. 150°, condensation de l'oxyde de mésityle avec l'éther malonique sodé, fournit par action de NaOBr ou de chlorure de chaux l'acide β,β -diméthylglutarique (A. 368, 135). Dérivés halogénés de la diméthylidihydrosorscine en gem.-diméthyl- et tétrahydrobenzène, v. C. 1908 I, 1779. **Triméthylidihydrosorscine**, F. 100° (C. 1900 I, 1069; 1901 I, 567).

Les dihydrosorscines homologues, comme les dihydrosorscines simples, réagissent aussi bien comme dicétones que comme cétones alcools non saturées.

1,4-Cyclohexanedione, tétrahydroquinone, p-dicétohexaméthylène

$\text{CO} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CO}$, F. 78°; elle se forme à partir de l'éther succinylsuccinique par saponification et élimination de CO_2 sous l'influence de SO_3H_2 concentré (Baeyer, v. p. 479) ou par ébullition avec une solution hydroalcoolique d'HCl; en chauffant l'éther succinylsuccinique avec l'alcool méthylique ou éthylique à 200°, on obtient des acétals de la 1,4 cyclohexanedione: méthylacétal, F. 81°, éthylacétal, F. 89° (B. 34, 1344). Le p-dicétohexaméthylène s'obtient également en petite quantité par distillation du succinate de calcium. Il se combine au bisulfite de soude et fournit une dioxime, F. 192°, que le chlore transforme en p-dichloro-dinitrosohexaméthylène $(\text{ON})\text{CCl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CCl}(\text{NO})$, cristaux bleu foncé, F. 108°; par action d'une solution acétique d'HCl, ce dernier dérivé se transforme en une modification incolore fondant à 128-130° (décomp.) (B. 35, 3101). La 1,4-cyclohexanedione se combine à la benzaldéhyde sous l'influence de HCl en conduisant à la benzylhydroquinone (B. 37, 3486). Par réduction, elle donne naissance à la *quinite* (p. 489). V. également acide α -dioxyhexahydrotéréphtalique (p. 518).

2,5-Diméthyl-1,4-cyclohexanedione, p-diméthyl-p-dicétohexaméthylène, F. 93°, à partir de l'éther p-diméthylsuccinylsuccinique (B. 25, 2122).

Cyclohexanetriones. — La phloroglucine fournit des dérivés que l'on peut rapporter soit au 1,3,5-trioxybenzène, soit au 1,3,5-tricétohexaméthylène. Ces composés ainsi que les dérivés hexaalcylés de la phloroglucine, ont été étudiés à propos du pyrogallol et de l'oxyhydroquinone (p. 246, 249).

Cyclohexanehexone, hexacétohexaméthylène, vraisemblablement identique au triquinoyl $\text{C}_6\text{O}_6+8\text{H}_2\text{O}$ décrit au chapitre des quinones (p. 258).

Cétones hexahydrobenzéniques halogénées. — On les obtient par action prolongée du chlore et du brome sur les phénols, les quinones et les oxyquinones. Un certain nombre de chlorures cétoniques se transforment facilement en dérivés halogénés du cyclopentène et se dédoublent en composés acycliques perchlorés: cétones, acides cétones et acides gras (p. 52, 54).

Heptachlororésorcine, *heptachloro-1,3-cyclohexanedione* $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CCl}_2-\text{CO} \\ \text{CCl}_2-\text{CHCl} \end{array} \text{CCl}_2$.

F. 50°, E. 170°, action du chlore en milieu chloroformique sur la résorcine (p. 240) (B. 24, 912). Ouverture de la chaîne, v. p. 53.

Tétrabromure de quinone, 2,3,5,6-tétrabromocyclohexanedione

$\text{CO} \begin{array}{l} \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \\ \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \end{array} \text{CO}$ (p. 253). **Hexachlorotricéto-cyclohexylène**, *hexachloro-1,3,5-*

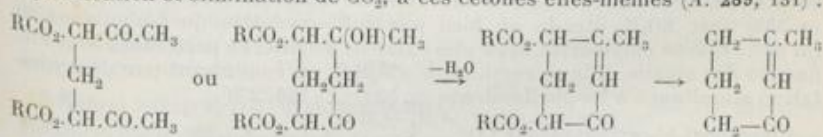
cyclohexanetrione $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CCl}_2-\text{CO} \\ \text{CCl}_2-\text{CO} \end{array} \text{CCl}_2$, F. 48°, E. 268°, action du chlore en milieu chloroformique sur la phloroglucine (B. 22, 1473) : ouverture de la chaîne, v. p. 54.

Pentabromodicéto-oxycyclohexène $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CBr}_2-\text{C}(\text{OH}) \\ \text{CBr}_2-\text{CO} \end{array} \text{CBr} + \text{H}_2\text{O}$, F. 119° (décomp.). On l'obtient par action du brome en milieu aqueux sur la phloroglucine sous forme de cristaux jaune succin ; c'est un acide fort.

Hexabromotricéto-cyclohexane $\text{C}_6\text{Br}_6\text{O}_3$, F. 147° (B. 23, 1729).

Tri- et tétrachlorotétracéto-cyclohexane $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CO}-\text{CCl}_2 \\ \text{CCl}_2-\text{CO} \end{array} \text{CO}$; ils prennent naissance par action du chlore sur l'acide chloranilique. Les dérivés bromés correspondants s'obtiennent à partir de l'acide bromanilique (B. 25, 845).

b) **Cétones cyclohexéniques (tétrahydrobenzéniques)**. — On prépare synthétiquement ces cétones en condensant l'éther acétylacétique, l'éther acétonedicarbonique et d'autres éthers analogues avec les iodures aldéhydiques du type iodure de méthylène ou avec les aldéhydes en présence de petites quantités de bases telles que la diéthylamine ou la pipéridine. Il se forme dans ces diverses réactions des éthers d'acides 1,5-dicétoniques tels que les éthers méthylène-, éthylidène-, isobutylidène-diacétylacétiques, l'éther méthylène-bisacétonedicarbonique qui possèdent vraisemblablement déjà une structure cyclique et doivent être considérés comme des éthers cyclohexanonedicarboniques (p. 435, 495, et A. 332, 22). Ces éthers, soumis à l'action de l'acide chlorhydrique en milieu étheré, perdent une molécule d'eau en fournissant les éthers sels d'acides Δ^2 -cyclohexénonecarboniques qui, sous l'influence des alcalis ou des acides étendus, conduisent à leur tour, par saponification et élimination de CO_2 , à ces cétones elles-mêmes (A. 289, 131) :



L'acétylacétone se combine aux aldéhydes en donnant naissance à des Δ^2 -tétracétones $(\text{CH}_3\text{COCH}_2)_2\text{CHR}(\text{CHCOCH}_3)_2$, qui, par double condensation cyclique, peuvent donner naissance à des chaînes *dicycliques* dont la structure n'est pas encore exactement établie (B. 36, 2136).

Par élimination d'HCl sous l'influence de méthylate de Na ou d'acétate de sodium et d'acide acétique dans la molécule des nitrosochlorures de quelques cyclohexènes, on obtient les oximes qui, dédoublées par l'acide oxalique ou l'anhydride phtalique, conduisent à des Δ^2 -cyclohexénones.

Le sodium et l'alcool réduisent les Δ^2 -cyclohexénones en cyclohexanols saturés (p. 407) ; lorsqu'on effectue la réduction par l'amalgame de sodium en milieu acide on obtient, au contraire, par condensation de 2 molécules

des dérivés du *dicétoperhydrobiphényle* : la 3-méthyl- Δ^2 -cyclohexénone conduit ainsi au composé suivant : $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{C}(\text{CH}_3) \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{CH}_2$.

Les Δ^2 -cyclohexénones se combinent à deux molécules d'hydroxylamine en donnant naissance à des *hydroxylamino-oximes* résultant de la fixation d'hydroxylamine sur les cétoximes intermédiairement formées : la 3-méthyl- Δ^2 -cyclohexénone conduit ainsi à la 3-méthyl-3-hydroxylaminocyclohexanone-oxime (B. 32, 4315).

Δ^2 -Cyclohexénone $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$, E.₁₁ 63°; on l'obtient par action de l'aniline à l'ébullition sur les 1,2-chloro- ou bromocyclohexanones (p. 494) ou de l'acide oxalique anhydre sur la 1,2-cyclohexanolone. Son dibromure est instable et perd facilement HBr en se transformant en phénol. L'oxime correspondante, F. 75°, se transforme par action de l'anhydride acétique à l'ébullition en aniline. — Oxaminoxime, F. 50° (J. pr. Ch. [2] 80, 487).

3-Méthyl- Δ^2 -cyclohexénone $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$, E. 200°, liquide mobile, doué d'une odeur agréable. Son produit d'addition bromé se dédouble spontanément en HBr et m-crésol. Elle semble exister sous deux formes isomères, l'une miscible à l'eau, l'autre difficilement soluble, qui sont d'ailleurs identiques au point de vue chimique et s'oxydent toutes deux, sous l'influence de KMnO_4 , en acide γ -acétylbutyrique (B. 40, 2482). L'oxime, F. 89°, fournit par action de l'anhydride acétique à l'ébullition de la m-toluidine (A. 322, 382); l'hydroxylamino-oxime, F. 84°, s'oxyde par action de HgO en nitroso-oxime. Chauffée avec une solution concentrée de potasse, la 3-méthyl- Δ^2 -cyclohexénone se transforme en un produit de polymérisation aldolique, F. 413° (B. 32, 423; A. 297, 142). Elle se combine à l'éther acétylacétique en fournissant l'éther d'un acide 1,5-dicétonique qui se transforme par cyclisation en une cétone alcool bicyclique (B. 37, 1671).

2-Méthyl- Δ^2 -cyclohexénone $\text{CO} \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$, E. 179°, à partir du nitroschlorure du Δ^1 -méthylcyclohexène (A. 359, 303).

4-Isopropyl- Δ^2 -cyclohexénone $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, E.₁₂ 94°, semicarbazone, F. 185°; on l'obtient en chauffant la cétone sabinique (p. 549) et la nopinone (p. 559) avec SO_2H_2 étendu ou bien par auto-oxydation du β -phellandrène (p. 533). Elle se polymérise avec une extrême facilité, en particulier sous l'influence des alcalis. Elle se combine à CH_3MgI , en conduisant par déshydratation simultanée à l' α -phellandrène (p. 532) (A. 359, 270).

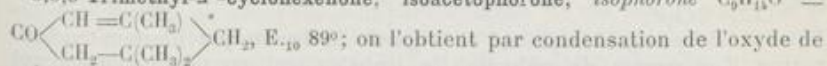
4-Isopropyl- Δ^3 -cyclohexénone $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, E.₁₂ 95°, semicarbazone, F. 170°; on l'obtient en chauffant avec la diméthylaniline le produit d'addition chlorhydrique de la cétone sabinique (p. 549); les acides minéraux la transforment en Δ^3 -cétone isomère. Par action de CH_3MgI , elle fournit le terpinénol-1 (p. 541) (A. 362, 280).

1,4-Isopropylidèncyclohexanone $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{C}:\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$, E. 220°, semicarbazone, F. 200°; elle se forme à partir de l'éther isopropylidèncyclohexanone-carbonique correspondant (p. 514) (C. 1907 II, 1975). **1,4-Isopropénylcyclohexanone** $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$, E.₃₀₀ 185° (C. 1904 II, 334).

3,5-Diméthyl- Δ^2 -cyclohexénone, E. 211°. Son dibromure se transforme facilement en s-xylénol (p. 211) (A. 281, 421). L'oxime, F. 68-74°, se transpose en s-xylidine lorsqu'on la chauffe avec HCl (A. 322, 381).

5,5-Diméthyl- Δ^2 -cyclohexénone, E.₂₂ 88°,5; elle se forme par réduction à l'aide de zinc de la diméthylchlorocyclohexénone, produit d'action de PCl₃ sur la diméthyl-dihydro-résorcine (p. 496). Elle donne naissance, par oxydation permanganique, à l'acide α -oxy- β , β -diméthylglutarique et à l'acide diméthylsuccinique asymétrique (C. 1907 I, 1039).

3,3,5-Triméthyl- Δ^2 -cyclohexénone, isoacétophorone, isophorone C₉H₁₄O =



mésityle avec l'éther acétylacétique sodé, à partir de l'éther isophoroncarbonique par saponification et élimination de CO₂ (p. 514) ou enfin par action de la potasse alcoolique sur l'éther diméthylcyclohexénone-acétique. On peut également l'obtenir par condensation directe de l'acétone sous l'influence de la chaux, de l'éthylate de sodium ou de l'amidure de sodium (B. 35, 2322). Elle est isomère de la phorone (v. l. I), de la camphorone (p. 580) et de l'isocamphorone (p. 578), de la nopinone (p. 559), de la camphénifone (p. 562) et de la fénocamphorone (p. 565). Le sodium et l'alcool la réduisent en dihydroisophorol C₉H₁₇(OH), qui fournit par déshydratation le triméthylcyclohexène et, par réduction de son iodure, le triméthylcyclohexane. Elle donne naissance par oxydation permanganique à différents acides résultant de l'ouverture de la chaîne cyclique: acide γ , γ -diméthyl- α ,2-dicétoheptylique C₈H₁₄O₄, acide γ -acétyl- β , β -diméthylbutyrique C₈H₁₄O₃ et acide α -diméthylsuccinique (C. 1909 I, 853). L'isophorone fournit deux oximes isomères, F. 75° et 100° (A. 297, 187; 299, 165, 193) qui, sous l'influence de l'acide chlorhydrique à 170°, se transposent en 1-amino-3,5,4-triméthylbenzène (A. 322, 379). A côté de l'isophorone, on rencontre dans les divers produits de condensation de l'acétone, d'autres cétones plus condensées, par exemple les xylitones C₁₂H₁₈O qui résultent vraisemblablement de la condensation d'une nouvelle molécule de cétone avec l'isophorone; les xylitones que l'on obtient en faisant agir des agents de condensation divers tels que la chaux, l'éthylate de sodium ou l'acide chlorhydrique ne semblent pas d'ailleurs être identiques. La fixation d'éther acétylacétique sodé sur la phorone conduit également à une xylitone, E.₁₂ 133°, différente elle-même des xylitones précédentes, bien qu'elle possède une composition identique. L'acide formique à l'ébullition la dédouble en acétone et isophorone (B. 39, 3441).

2,4,4-Triméthyl- Δ^2 -cyclohexénone, E. 196°, transposition du nitrosochlorure d' α -cyclogéraniolène (p. 485) (A. 324, 97).

3-Méthyl-5-isopropyl- Δ^2 -cyclohexénone CO $\begin{array}{l} \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) \end{array}$ CH₂, E. 244°. Son

dibromure se transforme facilement en s-carvacrol (p. 212) (B. 26, 1089; 27, 2347; A. 288, 357). 3-Méthyl-5-isobutyl- et 3-méthyl-5-hexyl- Δ^2 -cyclohexénone, E.₂₂ 147° et 167° (A. 288, 336, 344).

4-Méthyl et 2,4-diméthyl- Δ^2 -cyclohexénone, E. 192° et 194°; elles se rencontrent parmi les cétones contenues dans le goudron de bois (C. 1901 I, 611).

Le fait d'attribuer aux quinones la formule cétonique conduit à envisager l'acide rhodizonique (p. 258) comme un dérivé du tétracétotétrahydrobenzène.

Cétones cycliques halogénées du groupe du tétrahydrobenzène. — Elles prennent naissance par action du chlore sur les phénols, les anilines, les acides oxybenzoïques, etc... et peuvent être facilement dédoublées par ouverture de la chaîne cyclique, v. p. 52 et suivantes.

Heptachlorocétotétrahydrobenzènes $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CCl}=\text{CCl} \\ \text{CCl}_2-\text{CHCl} \end{array} \text{CCl}_2$ et

$\text{CO} \begin{array}{l} \text{CCl}_2-\text{CCl} \\ \text{CCl}_2-\text{CHCl} \end{array} \text{CCl}$, dérivé- α , F. 98°, dérivé- β , F. 80°, action du chlore sur la m-chloraniline (B. 27, 547; 37, 4003).

Octochlorocétotétrahydrobenzène $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CCl}=\text{CCl} \\ \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \end{array} \text{CCl}_2$ ou

$\text{CO} \begin{array}{l} \text{CCl}_2-\text{CCl} \\ \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \end{array} \text{CCl}$, F. 103°; on l'obtient par action du chlore en milieu acétique sur le pentachlorophénol et à partir de l'acide perchloro-m-oxybenzoïque. Les agents de réduction le transforment en pentachlorophénol (B. 27, 550).

Hexachloro-o-dicétotétrahydrobenzène $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CO}-\text{CCl}_2 \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{array} \text{CCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, F. 93° (décomp.); on l'obtient par action du chlore en milieu acétique sur la pyrocatéchine et le chlorhydrate d'o-aminophénol. SnCl_2 le réduit en tétrachloro-o-benzoquinone (p. 251). Ouverture de la chaîne et transformation en un dérivé cyclopenténique, v. p. 53. Les o-diaminométhylbenzènes donnent naissance à des chlorures o-dicétoniques homologues (B. 27, 560).

Pentachloro-m-dicétotétrahydrobenzène $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CCl}_2-\text{CO} \\ \text{CCl}=\text{CH} \end{array} \text{CCl}_2$, F. 92°, E.₂₅ 160°, action du chlore en milieu chloroformique sur la résorcine (B. 23, 3777). Ouverture de la chaîne, v. p. 53.

Hexachloro-m-dicétotétrahydrobenzène $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CCl}_2-\text{CO} \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{array} \text{CCl}_2$, F. 115°, E.₁₄ 159°, action du chlore en milieu acétique sur l'acide 3,5-dioxybenzoïque (B. 25, 2688).

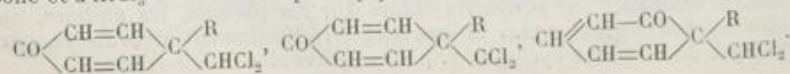
Hexachloro-p-dicétotétrahydrobenzène $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{array} \text{CO}$, F. 89°, E.₁₅ 184°, action du chlore en milieu acétique sur le chlorhydrate de p-aminophénol (A. 267, 16). Ouverture de la chaîne, v. p. 53.

c) **Cétones hexadiéniques (dihydrobenzéniques)**. — A chacun des deux dihydrobenzènes (p. 486) correspond une monocétone. Ces deux cétones ne sont pas encore connues à l'état libre mais le **tétrachlorocétodihydrobenzène**

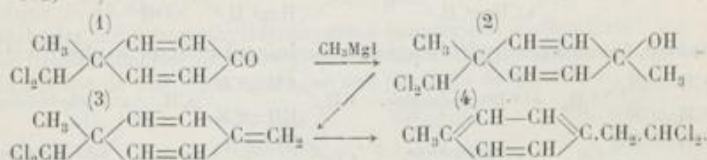
$\text{CO} \begin{array}{l} \text{CCl}_2-\text{CO} \\ \text{CCl}=\text{CH} \end{array} \text{CCl}_2$ ou $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CCl}_2-\text{CH} \\ \text{CCl}=\text{CH} \end{array} \text{CCl}_2$, F. 122° et l'**hexachlorocétodihydrobenzène** $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CCl}=\text{CCl} \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{array} \text{CCl}_2$, F. 106°, constituent respectivement des

dérivés chlorés de l'un ou l'autre des cétodihydrobenzènes. Le premier de ces dérivés se forme par action du chlore sur le trichlorophénol, le deuxième s'obtient facilement par action de la chaleur sur l' α -heptachlorotétrahydrobenzène (v. plus haut) (B. 27, 546) et enfin par action du chlore sur le phénol, l'anisol et la pentachloroaniline (B. 28, R. 63).

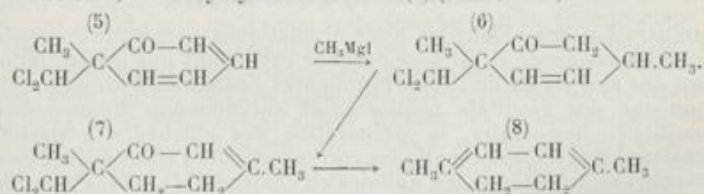
Aux cétones cycliques dérivées des dihydrobenzènes se rattachent, en outre, toute une série de composés que l'on obtient comme produits secondaires dans l'action du chloroforme et des alcalis ou du tétrachlorure de carbone et d' AlCl_3 sur les o- et p-alcylphénols (p. 349, 353), par exemple :



Ces combinaisons, que la poudre de zinc et l'acide acétique réduisent avec élimination respective de CH_2Cl_2 ou CHCl_3 en phénols primitifs, réagissent comme les cétones avec la phénylhydrazine, l'hydroxylamine et la semicarbazide (B. 36, 1861). Les produits résultant de l'action des dérivés organomagnésiens mixtes sur ces cétones jouissent d'un intérêt spécial par suite des réactions ultérieures auxquelles ils donnent lieu. C'est ainsi que les cétones dérivées des p-alcoylphénols (1) fournissent normalement, dans ces conditions, des alcools tertiaires (2); ces alcools se déshydratent avec une extrême facilité en alcoylidenedihydrobenzènes (3) qui, sous l'action de la chaleur et partiellement même à température ordinaire, se transposent, par migration respective des groupes CHCl_2 et CCl_3 , en dérivés benzéniques vrais (4) (A. 352, 219):



Les cétones qui prennent naissance à partir des o-alcoylphénols se comportent d'une manière différente. Elles fixent en effet les dérivés organomagnésiens sur la double liaison carbonée en conduisant à des cétones homologues supérieures non saturées β, γ (6) qui se transposent, par migration de la double liaison sous l'influence de SO_3H_2 concentré, en cétones non saturées α, β isomères (7). Ces dernières, chauffées avec la potasse alcoolique, fournissent, par une réaction remarquable dont le mécanisme n'est pas encore élucidé, des acides p-dialcoyldihydrobenzoïques qui se transforment eux-mêmes en 1,4-dialcoylcyclohexadiènes (8) (B. 42, 2404):



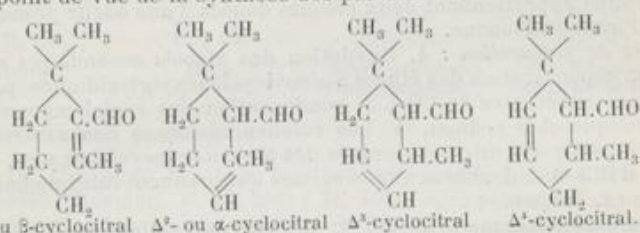
En partant d'iodure d'isopropylmagnésium, on parvient, par ce procédé, à réaliser une synthèse de l' α -terpinène (Auwers, v. p. 53).

4-Méthyl-4-dichlorométhyl-cétodihydrobenzène (v. plus haut 1.) F. 35°; il se transforme par action de PCl_5 , avec formation intermédiaire d'un tétrachlorure instable et migration du groupement méthyle, en un trichloro-o-xylène $\text{Cl}[\text{C}_6\text{H}_3\{1\}\text{CH}_2\{2\}\text{CHCl}_2$. Il se combine à CH_3MgI en fournissant le 1,4-diméthyl-4-dichlorométhoxydihydrobenzène (2), F. 96°, qui perd facilement H_2O en se transformant en 1-méthylène-4-méthyl-4-dichlorométhylidihydrobenzène (3), huile jaune. Ce composé s'isomérisse sous l'influence de la chaleur en 1-méthyl-4(β)-dichloroéthylbenzène (4) et, sous l'influence de SO_3H_2 concentré, donne naissance, par migration du groupement méthyle, à l'aldéhyde m-xylolique. **4-Méthyl-4-trichlorométhyl-cétodihydrobenzène** $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagup \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{CO} \\ \text{CCl}_3 \diagdown \end{array}$ F. 103°, oxime, F. 134°; il s'obtient par condensation du p-crésol avec CCl_4 en présence d' AlCl_3 et donne lieu aux mêmes réactions de transformation que les dérivés dichlorés correspondants (B. 41, 897).

Les modes de formation 2 et 3 ont permis de préparer toute une série d'aldéhydes homologues : aldéhydes o-, m- et p-hexahydrotoluïques $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, E_{12} 61°, 60° et 63°. Le dérivé m- prend également naissance par condensation du bromure de 1,3-méthylcyclohexylmagnésium avec l'éther orthoformique. 2,6,6-Triméthylhexahydrobenzaldéhyde, E_{10} 39°, réduction du β -cyclocitral (v. plus loin) par l'hydrogène en présence de palladium colloïdal (B. 42, 1635).

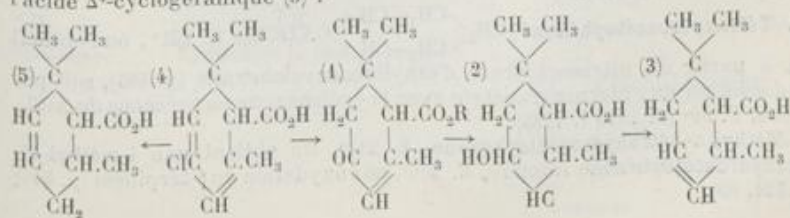
Δ^1 -Tétrahydrobenzaldéhyde $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, huile à odeur intense de benzaldéhyde; on l'obtient par élimination d'HCl dans la molécule du nitrosocyclohexane à l'aide d'acétate de sodium et d'acide acétique. Oxime, F. 38°. Semicarbazone, F. 242°. On obtient par une méthode analogue les aldéhydes tétrahydrotoluïques (A. 359, 292). Δ^2 -Tétrahydrobenzaldéhyde, E_{17} 58°, condensation du Δ^2 -bromocyclohexylmagnésium avec l'éther orthoformique (B. 43, 1040).

Aldéhydes 2,6,6-triméthyltétrahydro-2-benzoïques, cyclocitral. Les quatre cyclocitral isomères de liaison sont connus; ils présentent un intérêt spécial au point de vue de la synthèse des parfums de violette :



α -Cyclocitral, E_{20} 50-95°, D. 0,925, semicarbazone, F. 204° et β -cyclocitral, E_{10} 88-91°, D. 0,957, semicarbazone, F. 167°, on les obtient simultanément en traitant le citral, aldéhyde terpénique acyclique (p. 528) par l'aniline et en cyclisant ensuite à l'aide d'acide sulfurique ou d'acide phosphorique (C. 1901 II, 716) ou bien en transformant les acides citralidénecyanacétiques (p. 528) en acides cyclocitralidénecyanacétiques que l'on dédouble ensuite par la potasse (B. 33, 3720). On les prépare également par oxydation du cyclogéranol. La teneur en α - et β -cyclocitral diffère suivant les méthodes de préparation. Séparation, v. Brev. allemand 139957. Les α - et β -cyclocitral s'oxydent déjà à l'air en acides cyclogéraniques correspondants. L' α -cyclocitral se condense avec l'acétone en présence d'alcoolate de sodium en fournissant l' α -ionone, le β -cyclocitral en fournissant la β -ionone (p. 505).

Pour effectuer la synthèse des Δ^2 - et Δ^1 -cyclocitral, on part généralement de l'éther isophoroncarbonique (1) (p. 514) qui, par réduction à l'aide d'alcool et de sodium, fournit un mélange d'oxyacides isomères cis-trans (2); ces acides se déshydratent en acide Δ^2 -cyclogéranique (3). PCl_5 transforme l'éther isophoroncarbonique en acide β -chlorocyclogéranoladiénecarbonique (4) à partir duquel on peut obtenir par réduction, à côté d'acides Δ^2 - et Δ^1 , l'acide Δ^1 -cyclogéranique (5) :



Les acides Δ^2 - et Δ^4 -cyclogéraniques que l'on obtient par ce procédé se transforment facilement par la méthode décrite p. 502 en Δ^2 -cyclocitral, E.₁₂ 76° et Δ^4 -cyclocitral. Le Δ^2 -cyclocitral se condense avec l'acétone en conduisant à l' α -irone, le Δ^4 -cyclocitral en donnant naissance à la β -irone, identique à l'irone extraite de la racine de violettes (v. plus loin) (Merling et Welde, A. 366, 119). Triméthyltétrahydrobenzaldéhydes isomères, v. C. 1903 II, 78.

Aldéhyde dihydrobenzoïque, *dihydrobenzaldéhyde* C₆H₇.CHO, E.₁₂₀ 122°, action du carbonate de soude sur le dibromure d'anhydro-ecgonine (v. ce nom); elle se transforme, par oxydation ménagée à l'aide d'oxyde d'argent, en acide Δ^{1-2} -dihydrobenzoïque (p. 509) (B. 26, 434; 31, 1345).

Aldéhyde dihydrocuminique C₉H₇.C₆H₆.CHO, semicarbazone, F. 202°; oxime, F. 43°, réduction du nitro- β -phellandrène (p. 513) (A. 340, 3).

7. — Cétones hydroaromatiques extracycliques.

A ce groupe appartiennent deux cétones douées d'une odeur prononcée de violette, l'irone et l'ionone.

Méthodes de préparation : 1. Oxydation des alcools secondaires extracycliques; 2. saponification des éthers α -alcoylcyclohexylglycidiques (p. 512) et élimination consécutive de CO₂; 3. condensation des cyclohexanones avec l'éther acétique et le sodium. 4. Les cétones cycliques non saturées s'obtiennent à partir des nitroschlorures des alcoylidénecyclohexanes, par élimination d'HCl et dédoublement des oximes qui prennent intermédiairement naissance (A. 360, 39).

Hexahydroacétophénone C₆H₁₁.COCH₃, E.₁₂ 68°; on l'obtient par les modes de formation 1 et 2 ou à partir des éthers α -acétylcyclohexanecarboniques obtenus synthétiquement (p. 5 et 513). 2-, 3- et 4-**Méthylhexahydroacétophénone** CH₃.C₆H₁₀.COCH₃, E.₁₈ 78°, E.₂₈ 99° et E.₁₃ 75°, mode de formation 2 (C. 1907 II, 332).

1,1-Méthylacétylcyclohexane CH₂ $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$ C $\begin{matrix} \diagup \text{COCH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$, E.₁₈ 83°, action de SO₂H₂ étendu sur l'isopropylcyclohexane-1,7-diol (p. 491) (C. 1910 II, 466).

Hexahydropropiophénone C₆H₁₁.CO.CH₂.CH₃, E. 196°, oxydation du cyclohexyléthylcarbinol, ou action du zinc-éthyle sur le chlorure d'hexahydrobenzoyle (B. 42, 2230).

Cyclohexylacétone C₆H₁₁.CH₂.CO.CH₃, E. 196°, à partir de l'éther cyclohexylacétylacétique (B. 42, 2236).

2-Acétylcyclohexanone C₆H₉O.COCH₃, E.₁₈ 111°, mode de formation 3. Les alcalis ouvrent la chaîne avec formation d'acide acétylcaproïque. Elle se laisse facilement alcoyler par le sodium et les iodures alcooliques (C. 1906 I, 252).

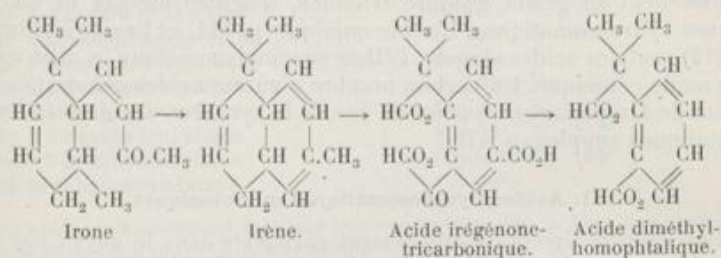
3,6-Méthylacétylcyclohexanone C₆H₉O[3,6](CH₃)(COCH₃), E.₁₁ 122° (C. 1901 I, 683).

2-Propionylcyclohexanone C₆H₉O.COC₂H₅, E.₂₁ 123°, on l'obtient synthétiquement par action de l'éthylate de sodium sur l'éther ζ -cétonylique (p. 6 et C. 1909 II, 119).

Δ^1 -Tétrahydroacétophénone CH₂ $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2-\text{CH} \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$ C.COCH₃, E. 201°; on l'obtient soit à partir du nitroschlorure d'éthylidénecyclohexane (p. 485), soit par condensation du chlorure d'acétyle avec le cyclohexène en présence de AlCl₃. Oxime, F. 99° (C. 1910 I, 1785).

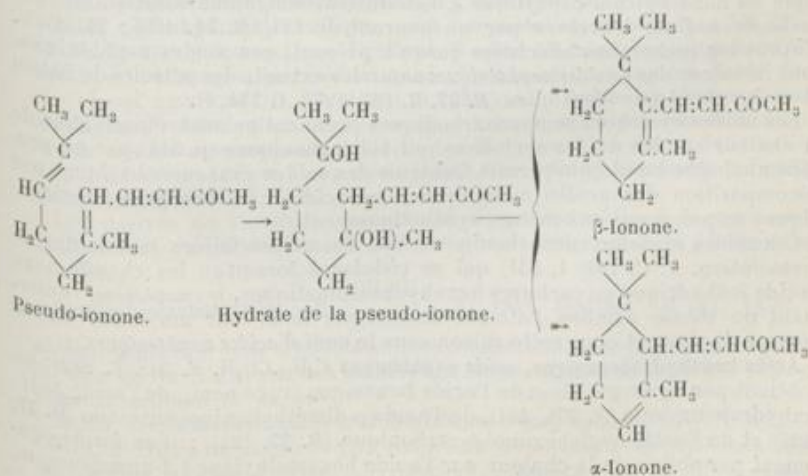
4-Méthyl- Δ^1 -tétrahydroacétophénone, E. 213°. On obtient une **4-méthyl- Δ^3 -tétrahydroacétophénone** isomère, E. 206°, par oxydation du β -terpinéol (p. 540) (A. 324, 89).

Irone (formule plus loin), E. 144°, D₂₀ 0,939, [α]_D+ 44°; elle a été isolée par Tiemann et Krüger (B. 26, 2675) dans l'huile essentielle de la racine d'iris d'*Iris florentina*, *Iris germanica* et *Iris pallida*. Elle possède, surtout après forte dilution, une odeur intense de violette. Par ébullition en présence d'Hl et P, l'irone se réduit, par élimination d'une molécule d'eau, en **irène**, carbure naphthalénique hydrogéné, qui peut être transformé en acide diméthylhomophthalique par toute une série de réactions d'oxydation, en passant par l'intermédiaire du déhydro-irène, des acides irégénone-dicarbonique et -tricarbonique (p. 438) et de l'acide ionirégène-tricarbonique :



Synthèse de l'irone, v. plus haut.

α-Ionone (v. plus loin), E.₁₂ 127°, D₂₀ 0,9301 et **β-ionone** (v. plus loin), E.₁₆ 127°, D₂₀ 0,9442 (Tiemann, B. 26, 2691; 31, 808); elles possèdent une odeur intense de violette, très voisine de celle de l'irone et sont préparées pour cette raison en grandes quantités. Leur présence dans les végétaux n'a pas encore été démontrée avec certitude. Elles prennent naissance par condensation des α- et β-cyclocitral (p. 503) avec l'acétone en présence d'éthylate de sodium ou par isomérisation de la pseudoionone (p. 528) sous l'influence de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide phosphorique ou de solutions aqueuses de sels à 190° sous pression (C. 1905 I, 783). Dans ce dernier cas, on obtient un mélange de quantités variables d'α- et de β-ionones dont la formation peut s'expliquer par fixation et élimination successives d'eau :



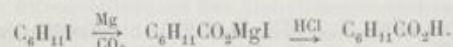
L'hydrate de pseudoionone qui constitue le produit intermédiaire de cette réaction a pu être isolé (C. 1906 II, 723). La constitution des deux ionones résulte de l'étude de ses produits de dédoublement : l' α -ionone conduit par oxydation à l'acide β,β -diméthyladipique, la β -ionone à l'acide α,α -diméthyladipique.

S. Acides hydroaromatiques.

Aux carbures, alcools, amines, aldéhydes et cétones hydroaromatiques se rattachent un grand nombre d'acides, d'acides alcools et d'acides cétones hydroaromatiques. L'acide quinique (p. 514) et l'acide shikimique (p. 512) sont des acides alcools; l'éther succinylsuccinique (p. 519) dérive d'un acide cétonique. Un certain nombre d'autres acides cétoniques possèdent de l'importance au point de vue de la synthèse des dérivés hydroaromatiques simples (p. 479).

I. Acides hydroaromatiques monobasiques.

L'introduction directe du groupement carboxyle dans le noyau des composés hydroaromatiques peut être réalisée par action de CO_2 sur les dérivés halogénés cyclohexylmagnésiens :



Par contre, lorsqu'on tente de condenser les dérivés halogénés du cyclohexane avec KCN ou l'éther malonique sodé, on n'obtient que des résultats négatifs ou bien la réaction ne s'effectue qu'avec des rendements extrêmement faibles : il se forme principalement dans cette réaction des cyclohexènes résultant de l'élimination d'une molécule d'hydracide (p. 484).

A₁. Acides hexahydrobenzoïques. — Acides cyclohexanecarboniques, acides naphténiques. — Ils prennent naissance par réduction à l'aide de sodium soit d'une solution d'acide benzoïque ou de ses homologues dans l'alcool amylique ou dans l'alcool caprylique à l'ébullition, soit d'une solution de benzoate de sodium traversée par un courant de CO_2 (B. 24, 1865; 25, 3355). D'après les recherches effectuées jusqu'à présent, ces acides naphténiques sont isomères des « acides naphténiques naturels » extraits des pétroles de Bakou et ne leur sont pas identiques (B. 27, R. 195, 197; A. 324, 1).

Les acides cyclohexanemonocarboniques prennent naissance par action de la chaleur sur les acides cyclohexane-1,1-dicarboniques (p. 514) par un procédé analogue à celui qui permet d'obtenir des acides gras monobasiques par décomposition des acides maloniques. Les acides cyclohexane-1,1-dicarboniques se préparent eux-mêmes synthétiquement.

Les acides cyclohexanecarboniques sont des acides faibles (constantes de dissociation, v. C. 1909 I, 531) qui se réduisent lorsqu'on les chauffe avec l'acide iodhydrique en carbures hexahydroaromatiques, les naphténes, renfermant un même nombre d'atomes de carbone dans leur molécule. On les désigne également pour cette raison sous le nom d'acides naphténiques.

Acide hexahydrobenzoïque, acide naphténique $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CO}_2\text{H}$, F. 31°, E. 232°; on l'obtient par hydrogénation de l'acide benzoïque (v. ce nom), de l'acide Δ^2 -tétrahydrobenzoïque (A. 271, 261), de l'acide p-diméthylaminobenzoïque (B. 27, 2829) et de l'acide cyclohexanol-1-carbonique (B. 27, 1231); il se forme également par action de la chaleur sur l'acide hexaméthylène-1,1-dicarbonique.

ainsi que par action de CO_2 en présence de Mg sur les chloro-, bromo- ou iodocyclohexanes (B. 35, 2688). Sel de calcium $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$. Chlorure, E. 179° (B. 30, 1944). Ether méthylique, E. 182°. Ether éthylique, E. 194°. Amide F. 185°. Anilide, F. 131°, transposition de la β -hexahydrobenzophénone-oxime (comp. p. 492) (B. 30, 2862).

| | | | |
|---|----------|----------|------------------|
| Acide -1-méthylcyclohexane-1-carbonique | F. 39° | E. 234° | (B. 40, 2069). |
| Acide trans-hexahydro-o-toluïque | F. 51° | E. 241° | } (B. 41, 2679). |
| Acide cis-hexahydro-o-toluïque | liquide | E. 236° | |
| Acide hexahydro-m-toluïque | liquide | E. 240°. | |
| Acide α -hexahydro-p-toluïque | F. 110° | E. 246°. | |
| Acide β -hexahydro-p-toluïque | liquide. | | |
| Acide 2,4-hexahydroxylique | F. 77° | E. 156°. | |
| Acide 3,4-hexahydroxylique | liquide | E. 251°. | |
| Acide 2,6-hexahydroxylique | F. 72° | E. 251°. | |
| Acide 3,5-hexahydroxylique | liquide | E. 139°. | |
| Acide hexahydrocuminique | F. 96°. | | |

Ces acides s'obtiennent soit par hydrogénation des acides benzénecarboniques correspondants, soit par action de Mg et CO_2 sur les dérivés halogénés des cyclohexanes. L'acide hexahydrotoluïque se forme également à partir des éthers 2-méthylcyclohexane-1,1-acétylcarboniques et -1,1-dicarbo-boniques (p. 513, 514), l'acide cis liquide par réduction de son dérivé de substitution bromé. L'acide p-hexahydrotoluïque liquide a été obtenu à partir de l'acide tropilidénecarbonique (p. 26) (J. pr. Ch. [2] 57, 102; B. 32, 1167; C. 1899 II, 387).

Acide α -monobromohexahydrobenzoïque, F. 63° et acide α -monobromohexahydro-o- et p-toluïque, F. 97° et 71°, action du brome sur les chlorures des hexahydroacides correspondants. L'acide hexahydro-m-toluïque conduit à deux dérivés monobromés isomères, F. 118° et 142° (B. 32, 1167).

Acides α -aminohexahydrobenzoïques; on les obtient par action du cyanure d'ammonium sur les cyclohexanones et saponification des α -aminonitriles (B. 41, 2925) qui se forment dans cette réaction.

Acide α -aminohexahydrobenzoïque $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{C}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$, F. 335°.

Acide α -hexahydroanthranilique, acide o-aminohexahydrobenzoïque $\text{NH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CO}_2\text{H}$, F. 274° (décomp.); on l'obtient, à côté d'acide pimélique et d'acide hexahydrobenzoïque, par réduction de l'acide anthranilique à l'aide de Na et d'alcool amylique (B. 27, 2470; A. 295, 187). Acide hexahydro-m-aminobenzoïque, F. 269°, éther éthylique, E. 123°; il se forme par réduction de l'acide m-aminobenzoïque à l'aide de Na et d'alcool éthylique ou amylique, à côté de divers autres composés (A. 319, 324). Acide hexahydro-p-diméthylaminobenzoïque (B. 27, 2831).

Les dérivés de l'acide o-aminohexahydrophénylacétique et -propionique s'obtiennent par oxydation permanganique des dérivés de la décahydroquinoléine.

Octohydrocarbostyrile $\text{C}_8\text{H}_{10}\left\{\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{NH}\cdot\text{CO} \end{array}\right.$, F. 151°, toxique (B. 27, 1472). On obtient toute une série d'acides aminocyclohexanecarboniques par réduction à l'aide de Na et d'alcool des oximes des éthers cyclohexanone- et cyclohexanoncarboniques (B. 40, 4167).

Acide trans-diéthylhexahydrobenzylamine-o-carbonique $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$, F. 101°; on l'obtient par réduction de l'acide o-diéthylbenzylamine-carbonique à l'aide d'alcool amylique et de sodium; les alcalis à chaud le

transposent en acide cis, composé huileux doué de propriétés basiques énergiques, qui possède une constitution analogue à celle de la bétaine et se dédouble facilement à son tour en diéthylamine et acide o-méthylolhexahydrobenzoïque $\text{HOCH}_2\text{-C}_6\text{H}_9\text{COOH}$, F. 112°. Ce dernier acide fournit par action de la chaleur l'hexahydrophthalide $\text{C}_6\text{H}_{10}\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\rangle\text{O}$ (A. 300, 161). Acides hexahydro-p-benzylamine- et p-diéthylbenzylaminocarboniques, v. A. 310, 189.

A₃. Acides cyclohexènegcarboniques (tétrahydrobenzoïques). — On les obtient à partir des acides monoxy- et monobromocyclohexanecarboniques par élimination d' H_2O ou d' HBr et par réduction des acides benzoïques et dihydrobenzoïques (B. 26, 437).

Acide Δ^1 -tétrahydrobenzoïque, $\text{CH}_2\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{smallmatrix}\rangle\text{C.CO}_2\text{H}$, F. 29°, E. 240°-243°, action de la potasse alcoolique à l'ébullition sur l'acide α -bromohexahydrobenzoïque, sur l'acide $\Delta^{4,6}$ -dihydrobenzoïque et sur l'acide Δ^2 -tétrahydrobenzoïque (B. 33, 3453).

Acide Δ^2 -tétrahydrobenzoïque, *acide benzoléinique* $\text{CH}_2\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\rangle\text{CH.CO}_2\text{H}$, E. 234° (A. 271, 234; B. 27, 2471), à partir de l'acide benzoïque.

Acide Δ^3 -tétrahydrobenzoïque $\text{CH}\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\rangle\text{CHCO}_2\text{H}$, F. vers 13°, E. 237°, à partir de l'acide 3- ou 4-bromocyclohexanecarbonique, ou action de CO_2 et Mg sur le Δ^3 -bromocyclohexène (C. 1907 I, 1408; B. 43, 1039).

Acides tétrahydro-toluiques. — On en connaît sept isomères qui s'obtiennent tous par élimination d' HBr dans la molécule de divers acides bromométhylcyclohexanecarboniques :

| | | |
|--|---|--|
| Acide Δ^1-tétrahydro-o-toluique | $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C.CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}.\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ | F. 87° ¹⁾ . |
| Acide Δ^1-tétrahydro-m-toluique | $\begin{array}{l} \text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}.\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ | liquide E ₁₁ 150° ²⁾ . |
| Acide Δ^2-tétrahydro-m-toluique | $\begin{array}{l} \text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H.CO}_2\text{H} \end{array}$ | — E ₂₀ 141° ³⁾ . |
| Acide Δ^3-tétrahydro-m-toluique | $\begin{array}{l} \text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H.CO}_2\text{H} \end{array}$ | — E ₁₀₀ 185° ⁴⁾ . |
| Acide Δ^4-tétrahydro-m-toluique | $\begin{array}{l} \text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{CH}=\dot{\text{C}}.\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ | F. 59° ⁵⁾ . |
| Acide Δ^1-tétrahydro-p-toluique | $\begin{array}{l} \text{CH}_3.\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}.\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ | F. 133° ⁶⁾ . |
| Acide Δ^3-tétrahydro-p-toluique | $\begin{array}{l} \text{CH}_3.\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H.CO}_2\text{H} \end{array}$ | F. 99° ⁷⁾ . |

1) C. 1905 II, 766; 2) C. 1905 II, 767; 3) C. 1907 I, 1409; 4) C. 1909 I, 172; 5) C. 1905 II, 767; 6) A. 280, 159; C. 1906 II, 342; 7) C. 1909 I, 170.

Les acides Δ^1 - et Δ^3 -tétrahydro-p-toluiques ainsi que, d'autre part, l'acide Δ^2 -tétrahydro-m-toluique peuvent être dédoublés en leurs composants actifs

par l'intermédiaire de leurs sels de brucine et de strychnine. En partant de l'acide Δ^2 -tétrahydro-m-toluique, on obtient le *sylvestrène* (p. 334) et le *carvestrène* (p. 334), à partir de l'acide Δ^2 -tétrahydro-p-toluique, on obtient de la même manière l'*x-terpinéol* (p. 540) et le *dipentène* (p. 530) (Perkin jun.). **Acide Δ^1 -tétrahydro-2,6-xylique**, F. 90° (C. 1899 II, 387).

Acide α -cyclogéranique, acide 2,6,6-triméthyl- Δ^2 -tétrahydrobenzoïque

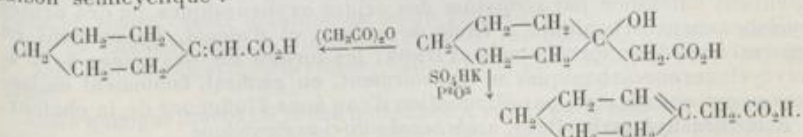
$\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \text{CHCO}_2\text{H}$, F. 106°, E.₁₁ 138°; on l'obtient à côté de l'acide β -cyclogéranique isomère, F. 94°, par action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide géranique (p. 528); sa constitution a été établie par dédoublement en éther acide α -acétyldiméthyladipique et acide $\beta\beta$ -diméthyladipique (B. 31, 828, 881; 33, 3713). **Acide Δ^3 -cyclogéranique**, acide 2,6,6-triméthyl- Δ^3 -tétrahydrobenzoïque, F. (α) 76°, F. (β) 84°; à partir de l'acide oxydihydrocyclogéranique; il est utilisé pour la préparation du Δ^3 -cyclocitral (p. 504) (B. 41, 2066). Par saponification de la cyanhydrine de la dihydroisoacétophorone (p. 494) et déshydratation consécutive, on obtient un **acide 3,3,5-triméthyltétrahydrobenzoïque**, F. 140°, E.₁₀ 154° (C. 1903 I, 1245).

A₃. Acides cyclohexadiènegcarboniques (dihydrobenzoïques). — **Acide $\Delta^{1,2}$ -dihydrobenzoïque**

$\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}-\text{CH} \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{C.CO}_2\text{H}$, F. 94°. oxydation de la dihydrobenzaldéhyde à l'aide d'oxyde d'argent (p. 504). On obtient un **acide dihydrobenzoïque** différent, F. 73°, à partir du dibromure de l'acide Δ^2 -tétrahydrobenzoïque (B. 24, 2622). **Acide dihydrocuminique**, acide *p-isopropyldihydrobenzoïque* $\text{C}_6\text{H}_9(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COOH}$, F. 130-133°; il se forme par action de l'acide sulfurique sur l'acide nopinique à l'ébullition, produit d'oxydation du β -pinène (p. 559) (B. 29, 1926).

A₄. Acides hexa-, tétra- et dihydrophénylparaffinecarboniques. — **Acide hexahydrophénylacétique** $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, F. 33°, E. 244°, action de CO_2 et Mg sur les chlorure et iodure d'hexahydrobenzyle (B. 40, 2067). **Acide hexahydrophénylpropionique** $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, E.₁₁ 143°, à partir de l'acide hexahydrobenzylmalonique. Amide, F. 120° (B. 44, 2676).

Acides tétrahydrophénylparaffinecarboniques. — On les obtient par déshydratation des acides 1,4-cyclohexanolcarboniques correspondants ou de leurs éthers que l'on obtient par action des éthers bromés en présence de zinc sur les cyclohexanones. Suivant l'agent de déshydratation employé, P_2O_5 , SO_3HK ou anhydride acétique, on obtient soit des acides cyclohexéniques non saturés dans le noyau cyclique, soit des acides cyclohexylidéniques avec double liaison semicyclique :



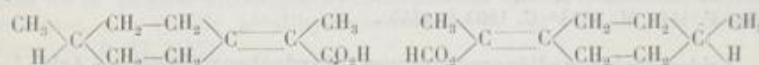
Sous l'influence de la chaleur, ces deux séries d'acides donnent naissance par élimination de CO_2 à des alcoylidènegcyclohexanes (p. 481) (A. 365, 255).

Les cyclohexénones que l'on obtient très facilement par voie de synthèse (p. 498) se condensent avec l'éther bromacétique en présence de zinc en conduisant non pas aux oxyacides correspondants, mais directement à des acides

cyclohexadiénecarboniques renfermant vraisemblablement deux doubles liaisons; ces acides perdent CO_2 sous l'action de la chaleur en donnant naissance à des carbures dihydrobenzéniques (A. 323, 136).

Acide Δ^1 -cyclohexène-acétique, F. 38°; KMnO_4 , l'oxyde avec formation intermédiaire probable d'un acide aldéhyde-cétone, en Δ^1 -acétylecyclopentène (B. 42, 143). **Acide Δ^2 -cyclohexène-acétique**, F. 42°, v. C. 1909 II, 2146. **Acide 4-méthyl- Δ^1 -cyclohexène-acétique**, F. 42° (C. 1909 I, 286). **Acide Δ^1 -cyclohexène-isobutyrique**, F. 72°.

Acide cyclohexylidène-acétique $(\text{CH}_2)_5\text{C}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, F. 92°. L'acide 4-méthylcyclohexylidène-acétique, F. 66° (inactif), jouit d'un intérêt théorique spécial du fait qu'il peut être dédoublé, sans posséder d'atome de carbone asymétrique, par l'intermédiaire de ses sels de brucine, en deux isomères optiques énantiomorphes, F. 52°, $[\alpha]_D \pm 81^\circ$. L'activité optique de ces acides résulte de leur constitution énantiomorphique. Il n'existe vraisemblablement aucun plan de symétrie dans la molécule de l'acide 4-méthylcyclohexylidène-acétique



dans laquelle les liaisons contenues dans le plan du papier sont figurées par des traits pleins et les liaisons contenues dans un plan perpendiculaire par des lignes pointillées; en d'autres termes l'objet et son image (v. plus haut) ne peuvent être superposés (A. 371, 480; comp. aussi t. I).

Acide 1,3-méthylcyclohexadiène-acétique $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_6\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, F. 474°, à partir de la 3-méthylcyclohexénone.

Acide 1,3,5-diméthylcyclohexadiène-acétique $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, F. 451°, E. 170°, à partir de la 3,5-diméthylcyclohexénone.

Appendice. Acides hexahydrophénylacétylénecarboniques. — **Acide hexahydrophénylpropiolique** $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}:\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$, E. 139°, fixation de CO_2 sur l'hexahydrophénylacétylène sodé (C. 1909 II, 208). **Acide hexahydrophényltétrorique** $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2.\text{C}.\text{CCO}_2\text{H}$, F. 73°, à partir du cyclohexylallylène (C. 1910 II, 387).

B. Acides alcools, acides oxycyclohexanecarboniques (hexahydrooxybenzoïques). — **Acide α -oxycyclohexanecarbonique**, *acide α -oxyhexahydrobenzoïque*, *acide cyclohexanol-1-carbonique* $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$, F. 196°, action de l'acide cyanhydrique, puis de l'acide chlorhydrique sur la cyclohexanone en milieu étheré (C. 1909 II, 1859). **Acide α -oxy-3-méthylcyclohexanecarbonique**, E. 164°, v. C. 1907 I, 1407. Les acides 2-, 3- et 4-oxycyclohexanecarboniques prennent naissance par réduction des acides oxybenzoïques ou des acides cyclohexanonecarboniques à l'aide de sodium et d'alcool. Ils existent en général sous deux formes: cis et trans; les formes cis des acides 3- et 4-oxycyclohexanecarboniques se transforment, en général, facilement en lactones correspondantes, par élimination d'eau sous l'influence de la chaleur.

Acide hexahydrosalicylique, *acide hexahydro-o-oxybenzoïque* $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH}) \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CHCO}_2\text{H}$, F. 441°, action de l'acide nitreux sur l'acide hexahydroanthranilique et réduction de l'éther β -cétohexaméthylénecarbonique (B. 27, 2472, 2476).

Acide hexahydro-m-oxybenzoïque, cis-, F. 132°, trans-, F. 120°, réduction de l'acide m-oxybenzoïque (B. 29, R. 349; C. 1907 I, 1408).

Acide hexahydro-p-oxybenzoïque. F. 124°, à partir de l'acide 1,4-cyclohexanoncarbonique (C. 1904 I, 1082).

Acides 2-, 4-, 5- et 6-méthyl-3-oxycyclohexanecarboniques; ils prennent naissance à partir des acides oxytoluïques correspondants (C. 1910 I, 270).

Acide 3-méthyl-4-oxycyclohexanecarbonique, cis-, F. 140°, trans-, F. 116°, lactone, F. 47°, à partir de l'acide cétone correspondant (C. 1909 I, 172).

Acide 4-méthyl-4-oxycyclohexanecarbonique, F. 153°, lactone, F. 70°; action de CH_3MgI sur l'éther 1,4-cyclohexanoncarbonique (C. 1904 I, 1604).

Acide oxydihydrocyclogéranique, acide δ -oxycyclogéranolancarbonique

$$\text{CH(OH)} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$$
, cis (α), F. 145°, trans (α), F. 155°, lactone, F. 58°, cis (β), F. 158°, trans (β), F. 38°; on l'obtient par couples isomères en réduisant à l'aide de Na et d'alcool l'éther isophoroncarbonique (p. 514). Par action des agents de déshydratation, ils se transforment tous plus ou moins facilement en acide Δ^3 -cyclogéranique (p. 509) (A. 366, 151). **Acide 3,5,5-triméthylhexahydro-salicylique,** F. 180°, E.₁₀ 204°, à partir de l'acide triméthyl- β -cétolhexaméthylénecarbonique (p. 513) (C. 1903 II, 78).

Acide hexahydro-dioxybenzoïque, à partir du dibromure d'acide Δ^4 -tétrahydrobenzoïque (A. 271, 280).

Acide dihydroshikimique, acide hexahydrotrioxybenzoïque $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_8\text{CO}_2\text{H}$, F. 175°, réduction de l'acide shikimique (v. ce nom) à l'aide d'amalgame de sodium.

Acide quinique, acide hexahydro-tétraoxybenzoïque $(\text{HO})_4\text{C}_6\text{H}_6\text{CO}_2\text{H}$, F. 162°, optiquement actif; il est contenu dans l'écorce de quinquina, dans les grains de café, dans les feuilles des myrtilles et en petite quantité dans le foin et dans les betteraves sucrières (C. 1901 I, 1317). On l'obtient comme produit accessoire de l'extraction de la quinine de l'écorce de quinquina; on l'isole en le précipitant par l'acide oxalique de la solution de son sel de chaux, purifié par recristallisation.

Il se décompose par distillation en phénol, hydroquinone, acide benzoïque et aldéhyde salicylique. Sous l'influence de l'eau et du peroxyde de plomb, il se transforme à l'ébullition en hydroquinone; le peroxyde de manganèse en milieu sulfurique l'oxyde en quinone (p. 252). Fondu avec la potasse ou la soude caustique, il conduit à l'acide protocatéchique (p. 370). Par fermentation bactérienne de son sel de calcium, on obtient de l'acide protocatéchique; lorsque la fermentation s'effectue à l'abri de l'air, il se forme un mélange d'acide formique, d'acide acétique et d'acide propionique. L'acide iodhydrique à chaud, réduit l'acide quinique en acide benzoïque.

Sel de calcium $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2\text{Ca} + 10 \text{H}_2\text{O}$. Ether méthylique, F. 120°. Amide, F. 132°. Ether tétraacétyléthylique $\text{C}_6\text{H}_7(\text{O.COCH}_3)_4\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, F. 135° (B. 22, 1462).

Acide quinique inactif; il prend naissance à partir de sa lactone, la quinide, par action d'un lait de chaux à l'ébullition. Sel de calcium $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Quinide $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$, F. 198°, optiquement inactive; on l'obtient en chauffant l'acide quinique ordinaire actif à 220-240° (B. 24, 1296).

Acide dioxydihydroshikimique, acide hexahydro-pentaoxybenzoïque $(\text{HO})_5\text{C}_6\text{H}_6\text{CO}_2\text{H}$, fond vers 156° en perdant H_2O . Il est optiquement inactif et s'obtient à partir de l'acide dibromoshikimique qui se transforme, par évaporation de

sa solution aqueuse, en bromolactone, F. 295°, par action de l'eau de baryte en dioxyacide (B. 24, 1294).

Acide shikimique, *acide tétrahydrotrioxybenzoïque* $(HO)_3C_6H_6.CO_2H$, F. 184°, contenu dans les fruits d'*Illicium religiosum* (v. shikimol ou safrol, p. 446). Ses produits de transformation, l'acide dihydro- et l'acide dioxydihydroshikimique ont été déjà décrits précédemment.

Acides hexahydrooxyphénylacétiques. — **Acide 1,1-cyclohexanolacétique** $C_8H_{16}.C(OH).CH_2.CO_2H$, F. 63°. **Acide 1,4-méthylcyclohexanolacétique** $CH_3.C_6H_9.(C)OH.CH_2.CO_2H$, acide α , F. 141°, acide β , F. 90°. **Acide 1,4-méthylcyclohexanolpropionique** $CH_3.C_6H_9.C(OH).CH(CH_3).CO_2H$, F. 110°. Ses éthers prennent naissance par condensation des cyclohexanones avec les éthers bromés en présence de zinc (v. p. 509 et A. 360, 26; 365, 261).

Acide hexahydr mandélique $C_8H_{14}.CH(OH).COOH$, F. 166°, à partir de la cyanhydrine de l'hexahydrophénylacétaldéhyde (B. 41, 2677).

Ether cyclohexylglycidique, par exemple $[CH_2]_5.C.O.CH.CO_2C_2H_5$, E.₁₇ 128° et $[CH_2]_5.C.O.C(CH_2).CO_2C_2H_5$, E.₁₀ 155°, condensation des cyclohexanones avec l'éther chloracétique ou l'éther α -chloropropionique en présence d'éthylate de sodium.

Les acides glycidiques qui prennent naissance par saponification se décomposent facilement en CO_2 et aldéhydes ou cétones (p. 482, 483) (C. 1906 I, 1423; 1907 II, 332).

C. Acides cétoniques. — Les acides 1,2-cyclohexanonecarboniques et leurs éthers prennent naissance: 1. par condensation acétylacétique cyclique de l'éther pimélique et de ses produits de substitution alcoylés au moyen du sodium (A. 317, 27); 2. par dédoublement oxycarboné des éthers cyclohexanone-oxaliques, produits de condensation de l'éther oxalique avec les cyclohexanones (A. 350, 211); 3. par action de l'amidure de sodium et de CO_2 sur les cyclohexanones en solution étherée (C. 1910 II, 1378).

Acide 1,2-cyclohexanonecarbonique $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2-CO \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{matrix} CH.CO_2H$, F. 80° (avec dégagement de CO_2), éther éthylique E.₁₁ 107°, méthodes précédentes; comme l'éther β -cétopentaméthylène carbonique (éther cyclopentanone-2-carbonique) (p. 23), c'est un analogue cyclique de l'éther acétylacétique: l'acide sulfurique étendu le dédouble en cyclohexanone, la potasse alcoolique à l'ébullition en acide pimélique; par action d'alcoolate de sodium et d'iodure de méthyle, il donne naissance à l'éther 1-méthyl-1,2-cyclohexanonecarbonique, E.₁₁ 108°, que la potasse alcoolique à l'ébullition dédouble en acide α -méthylpimélique; ces éthers β -cétoniques fournissent par action des hydrazines des dérivés pyrazoloniques bicycliques; l'éther 1-2-cyclohexanonecarbonique traité par l'ammoniaque conduit à l'éther tétrahydroanthranilique $C_6H_5(NH_2)CO_2R$, F. 74° (A. 317, 93). L'éther 4-méthyl-1,2-cyclohexanonecarbonique $CH_3.CH \begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CO \end{matrix} CH.CO_2C_2H_5$, E.₁₃ 123°, présente un intérêt spécial; on l'obtient à partir de l'éther β -méthylpimélique ou de l'éther 1,3-méthylcyclohexanone-oxalique; il conduit par action du sodium et de l'iodure d'isopropyle à l'éther 4-méthyl-1-isopropyl-1,2-cyclohexanonecarbonique $CH_3.CH \begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CO \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup C_3H_7 \\ \diagdown CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, E.₁₄ 146°, à partir duquel on obtient la menthone (p. 543), par saponification à l'aide de SO_3H_2 étendu, (A. 342, 198). —

Acide 3,5,5-triméthyl-1,2-cyclohexanonecarbonique, F. 411° (décomp.); on l'obtient par action de CO_2 et de sodium sur la dihydroisoacétophorone en milieu étheré (C. 1902 II, 1372).

Acide 1,3-cyclohexanonecarbonique $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, F. 74°; on l'obtient en chauffant l'acide tétrahydrooxytéréphtalique à 115° ou par ébullition de sa solution aqueuse ou, enfin, par oxydation de l'éther m-oxyhexahydrobenzoïque à l'aide de bichromate de sodium (B. 29, R. 550; C. 1910 I, 533).

Acide 1,4-cyclohexanonecarbonique $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, F. 68°; on l'obtient synthétiquement par action de l'anhydride acétique sur l'acide α, γ -pentanetricarbonique et distillation consécutive. L'acide constitue une matière première importante pour la synthèse de l' α -terpinéol (p. 540) et du dipentène (p. 530) (C. 1904 I, 1082). **Acide 3-méthyl-1,4-cyclohexanonecarbonique**, F. 94°, v. C. 1909 I, 172.

On obtient toute une série d'acides γ -cétoniques par hydrogénation de l'éther 1,4-cyclohexénonecarbonique (v. plus loin) à l'aide d'hydrogène et de palladium colloïdal (B. 42, 1627). **Ether 2-méthyl-1,4-cyclohexanonecarbonique**, E.₁₂ 128°. **Ether dihydroisophoronecarbonique**; il existe sous deux formes cis-trans isomères: forme α , F. 44°, E.₉ 125°, forme β , liquide E.₁₂ 137°; les acides libres, α , F. 127°, β , F. 119°, s'obtiennent d'autre part par oxydation des acides oxydihydrocyclogéraniques (p. 511) dont ils régénèrent les formes trans correspondantes par réduction à l'aide d'alcool et de sodium.

Ether 1-acétylcyclohexanonecarbonique $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{COCH}_3 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, E. 241-245°, il s'obtient par condensation du 1,5-dibromopentane avec l'éther acétylacétique sodé et donne naissance par action de la potasse alcoolique à l'ébullition à l'hexahydroacétophénone (p. 504) (B. 40, 3945). De la même manière, on obtient l'éther 2-méthyl-1-acétylcyclohexanonecarbonique par condensation du 1,5-dibromohexane avec l'éther acétylacétique sodé (B. 24, 737).

Ether hexahydrobenzoylacétique $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, E.₁₃ 136°, condensation de l'éther hexahydrobenzoïque avec l'éther acétique en présence de sodium (C. 1908 II, 1687).

Ether cyclohexylacétylacétique $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}(\text{COCH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, E.₁₁ 126°; on l'obtient avec des rendements médiocres par condensation de l'iodocyclohexane avec l'éther acétylacétique sodé (B. 42, 2232).

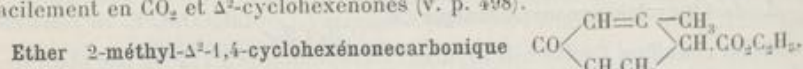
Acide Δ^6 -1,2-cyclohexénonecarbonique, acide dihydrosalicylique

$\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 - \text{CO} \\ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CH} \end{array} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, F. 128°; son éther éthylique, E.₁₂ 103°, s'obtient par bromuration de l'éther 1,2-cyclohexanonecarbonique et élimination consécutive d'HBr ou par action de l'aniline à l'ébullition sur l'éther α -bromo-1,2-cyclohexanonecarbonique, E.₁₃ 144°. L'acide chauffé avec la chaux sodée se dédouble en CO_2 et Δ^2 -cyclohexénone (J. pr. Ch. [2], 80, 495).

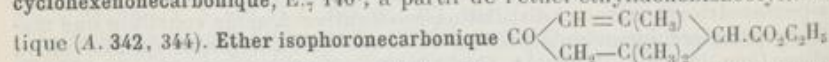
Les éthers Δ^2 -1,4-cyclohexénonecarboniques, par exemple

$\text{OC} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{C} \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{R}$, s'obtiennent par action de l'éthylate de sodium sur l'éther alcoylidènebisacétylacétique, avec départ simultané d'un groupement carboxyle. Ils renferment le complexe de l'éther glutaconique (t. I) et se laissent par suite alcoyler de la même façon que ce dernier éther, à l'aide d'alcoolate de sodium et des iodures alcooliques. Les éthers existent sous deux formes, forme neutre insoluble dans les alcalis, forme acide soluble dans

les alcalis. L'éthylate de sodium les transforme l'une dans l'autre. L'hydrogène, en présence de palladium colloïdal, les réduit en éthers 1,4-cyclohexanonecarboniques. Les acides cyclohexénonecarboniques se dédoublent facilement en CO_2 et Δ^2 -cyclohexénones (v. p. 498).

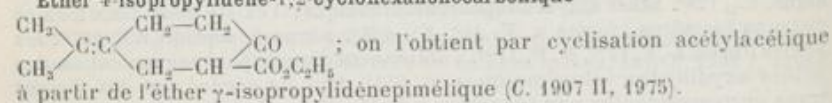


E_{18} 155°, condensation de l'iodure de méthylène avec l'éther acétylacétique sodé ou action de l'éthylate de sodium sur l'éther méthylènebisacétylacétique (B. 30, 639; 41, 2943); il conduit, par fixation de brome et élimination de 2 HBr, à l'acide *o*-méthyl-*p*-oxybenzoïque (B. 38, 969). **Ether 2,6-diméthyl- Δ^2 -1,4-cyclohexénonecarbonique**, E_{17} 140°, à partir de l'éther éthylidènebisacétylacétique (A. 342, 344).

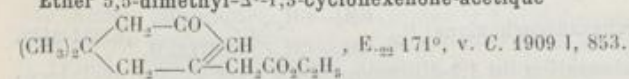


E_{16} 136-140°, fixation de l'éther acétylacétique sodé sur l'éther isopropylidène-acétylacétique. Par saponification, on obtient l'isophorone, par réduction à l'aide de sodium et d'alcool, un mélange d'acide oxydihydrocyclogéraniques stéréoisomères (p. 341).

Ether 4-isopropylidène-1,2-cyclohexanonecarbonique



Ether 5,5-diméthyl- Δ^1 -1,3-cyclohexénone-acétique



II. Acides hydroaromatiques bibasiques.

A. Acides cyclohexaniques bibasiques. — Selon la position relative que les groupements carboxyles occupent dans la molécule, ces acides possèdent les propriétés générales d'acides dialcoylmaloniques, des acides *s*-dialcoylsucciniques, des acides *s*- α -dialcoylglutariques ou des acides *s*- α -dialcoyladipiques.

Ether cyclohexane-1,1-dicarbonique et **ether 2-méthylcyclohexane-1,1-dicarbonique**; ces éthers s'obtiennent par condensation de l'éther malonique sodé avec le bromure de pentaméthylène et le bromure de méthylpentaméthylène. Les acides libres perdent CO_2 sous l'influence de la chaleur et se transforment respectivement en acides hexahydrobenzoïque et hexahydro-*o*-toluique.

L'acide 2-méthylcyclohexane-1,1-dicarbonique $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ fond à 147°; l'acide cyclohexane-1,1-dicarbonique et son éther n'ont pas encore pu être isolés (B. 21, 735; 26, 2246).

Ether cyclohexylmalonique $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, E_{23} 164° et **ether cyclohexylcyanacétique**, E_{23} 158°; on les obtient avec de faibles rendements par condensation respective des bromo- ou iodicyclohexanes avec l'éther malonique et l'éther cyanacétique sodés. L'acide cyclohexylmalonique, F. 177°, se décompose sous l'action de la chaleur en CO_2 et acide hexahydrophénylacétique (C. 1905 II, 1430). **Ether hexahydrobenzylmalonique** $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, E_{12} 145-155°.

Acides hexahydroptaliques. — La théorie de Bayer (B. 23, R. 577) basée

sur la théorie de la disposition spatiale des atomes de carbone, due à Lebelvan't Hoff permet de prévoir l'existence de deux acides hexahydrophthaliques isomères géométriques. Cette isométrie géométrique résulte de la situation différente des carboxyles par rapport au plan de la chaîne hexaméthylénique et, par suite, les deux acides hexahydrophthaliques sont des isomères cis-trans (v. p. 10, etc.).

Acide cis-hexahydro-o-phthalique, *acide hexaméthylène-1,2-dicarbonique* $C_6H_{10}(CO_2H)_2$, F. 192°, anhydride, F. 32°, E. 145° et **acide trans-hexahydro-o-phthalique**, F. 215°, anhydride, F. 140°; on les obtient simultanément par réduction de l'acide Δ^1 -tétrahydro-o-phthalique; l'acide trans s'obtient également par oxydation de l'acide o-méthylolhexahydrobenzoïque (p. 508). L'acide cis est plus soluble dans l'eau que l'acide trans. L'anhydride de l'acide trans se transforme, par action prolongée de la chaleur à 210-220°, en anhydride de l'acide cis (A. 258, 214). L'acide trans peut être dédoublé par l'intermédiaire de son sel de quinine en ses composants optiquement actifs, acides *d*- et *l*-trans-hexahydrophthaliques $[\alpha]_D = +18,2^\circ$, et $-18,5^\circ$, F. 179-183°, anhydride F. 164° (B. 32, 3046).

Acides hexahydroisophtaliques. — On les obtient simultanément par réduction de l'acide isophtalique et en chauffant l'acide 1,1,3,3-cyclohexane-tétracarbonique à 200-220°. Le sel de Ca de l'acide cis est peu soluble; l'acide cis, F. 162°, se transforme partiellement par action de l'acide chlorhydrique à 180° en acide trans, F. 188°. Les deux acides traités par le chlorure d'acétyle fournissent l'anhydride, F. 119° (B. 26, R. 721).

Acides hexahydrotéréphthaliques. — Ces acides se préparent par réduction des bromhydrates des acides tétrahydrotéréphthaliques à l'aide de poudre de zinc en milieu acétique ou bien en chauffant l'acide cyclohexane-1,1,4,4-tétracarbonique à 200-220°. Dans ce dernier cas, il se forme surtout de l'acide trans fondant à 200°, qui prend également naissance par action de HCl à 180° sur l'acide cis, F. 161°.

Les trois couples d'acides hexahydrophthaliques se rapprochent, au point de vue de leur solubilité, des acides fumarique et maléique: ils donnent lieu, d'ailleurs, aux mêmes transformations réciproques. On les désigne souvent, pour cette raison, sous le nom de modifications *maléinoïde* et *fumaroïde*.

Les produits de substitution α -bromés de ces acides s'obtiennent par action du brome sur les chlorures d'acides correspondants. La fixation d'acide bromhydrique et de brome sur les acides cyclohexéniques et cyclohexadiéniques conduit également à des acides cyclohexaniques bromés.

Acide hexahydrohomoisophtalique $C_6H_{10}[1,3](COOH)(CH_2COOH)$, F. 158°, hydrogénéation de l'acide homoisophtalique; il fournit par distillation de son

sel de calcium une cétone bicyclique $CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2-CH-CO \\ \diagdown CH_2-CH-CH_2 \end{array}$ (?) v. camphre (p. 569) (B. 36, 3610).

B. Acides cyclohexènedicarboniques. — On peut concevoir l'existence de quatre acides tétrahydro-o-phthaliques isomères différant par la position de leurs doubles liaisons. Les deux modifications dans lesquelles aucun des groupements CO_2H ne se trouve voisin d'une double liaison peuvent encore exister, d'autre part, sous deux modifications stéréoisomères.

Acide Δ^1 -tétrahydro-o-phthalique $\begin{array}{l} CH_2-CH_2-C.CO_2H \\ CH_2-CH_2-\ddot{C}.CO_2H \end{array}$ F. 120°, anhydride, F. 74°,

distillation de l'acide hydroypyromellique (p. 398). Le permanganate de potassium le transforme en acide adipique (A. 166, 346; 258, 203).

Acide Δ^2 -tétrahydro-o-phthalique $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C.CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C.CO}_2\text{H} \end{array}$, F. 215°, anhydride, F.

78°; on l'obtient par dédoublement de l'acide sedanonique *acide o-valéryltétrahydrobenzoïque*, extrait de l'huile essentielle de céleri (B. 30, 503, 1419); il prend également naissance par action de la potasse à l'ébullition sur l'acide Δ^1 et migration de la double liaison, ainsi que, à côté d'*acide trans Δ^4 -tétrahydro-o-phthalique* (v. ci-dessous), par réduction de l'acide phthalique ou de l'acide Δ^2 -dihydrophthalique.

Acide trans- Δ^4 -tétrahydro-o-phthalique $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH.CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH.CO}_2\text{H} \end{array}$, F. 216°, anhydride, F. 140°. On le sépare facilement de l'acide Δ^2 à l'aide de chlorure d'acétyle sous l'influence duquel, il fournit seul, à froid, l'anhydride correspondant (A. 258, 211).

Acide cis- Δ^4 -tétrahydro-o-phthalique, F. 174°. On l'obtient par hydrogénation de l'acide Δ^2 -dihydrophthalique et à partir de son anhydride, F. 58°, qui se forme par action de la chaleur sur l'anhydride de l'acide trans- Δ^4 (A. 269, 202).

Acides tétrahydroisophtaliques. — On connaît les trois isomères de structure que la théorie permet de prévoir et dont l'un existe en outre sous deux modifications stéréoisomères (C. 1905 I, 1320; II, 474).

Acide Δ^1 - Δ^2 -tétrahydroisophtalique $\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C.C}=\text{CH}-\text{CHCO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$, F. 168°, réduction de l'acide isophtalique à l'aide d'amalgame de sodium à 45°. Son anhydride, F. 78°, se forme également par action de l'anhydride acétique à chaud sur les acides Δ^2 et Δ^4 .

Acide Δ^3 -tétrahydroisophtalique $\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C.C}-\text{CH}_2-\text{CHCO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$, F. 244°, action de la potasse concentrée à l'ébullition sur les acides Δ^2 et Δ^4 .

Acide cis- Δ^4 -tétrahydroisophtalique $\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C.CH}-\text{CH}_2-\text{CH.CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$, F. 165°; on l'obtient à côté de l'acide Δ^2 par hydrogénation de l'acide isophtalique à l'aide d'amalgame de sodium. Par action de HCl à 170°, il se transforme en **acide trans- Δ^4 -tétrahydroisophtalique**, F. 226°.

Acides tétrahydrotéréphtaliques. La théorie permet de prévoir l'existence de deux acides différant par la position de la double liaison et dont l'un peut exister sous deux modifications stéréoisomères (v. plus haut).

Acide Δ^2 -tétrahydro-téréphtalique $\text{CO}_2\text{H.CH} \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH.CO}_2\text{H}$; on l'obtient sous deux formes isomères, acide trans-, F. 300°, acide cis-, F. 150°, par hydrogénation des acides $\Delta^{1,2}$ et $\Delta^{1,3}$ -dihydrotéréphtaliques. L'acide cis- est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'acide trans-. Le permanganate de potassium les oxyde en acide succinique. Par action de la soude caustique à l'ébullition, ces deux acides se transforment en acide Δ^1 -tétrahydro-téréphtalique, de la même façon que l'acide $\beta\gamma$ -hydromuconique en acide $\alpha\beta$ -hydromuconique :

Acide Δ^1 -tétrahydrotéréphtalique $\text{CO}_2\text{H.CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{C.CO}_2\text{H}$ (v. ci-dessus), fond au-dessus de 300° en se sublimant (A. 258, 7).

C. Acides cyclohexadiènedicarboniques. — Acides dihydro-o-phthaliques. La théorie permet de prévoir l'existence de 6 acides isomères différant par la position des doubles liaisons et dont l'un peut exister sous 2 modifications stéréoisomères.

Acide $\Delta^{1,4}$ -dihydro-o-phthalique $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, F. 153°, anhydride, F. 134°; on l'obtient par action prolongée de l'anhydride acétique à l'ébullition sur l'acide $\Delta^{2,5}$ -dihydrophthalique (A. 269, 204).

Acide $\Delta^{2,5}$ -dihydro-o-phthalique $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, F. 179°; l'anhydride, F. 103°; s'obtient par action de l'anhydride acétique à froid sur l'acide. L'acide se forme par ébullition d'une solution de potasse dans l'alcool méthylique avec le dibromhydrate de l'acide $\Delta^{2,6}$ -dihydro-o-phthalique.

Acide $\Delta^{2,6}$ -dihydro-o-phthalique $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, F. 215°, anhydride, F. 83°. L'acide prend naissance par réduction de l'anhydride phthalique à l'aide d'amalgame de sodium en solution alcaline et par action de la soude caustique sur les acides $\Delta^{2,4}$ - et $\Delta^{3,5}$ (v. également B. 27, 3185).

Acide trans- $\Delta^{3,5}$ -dihydrophthalique $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, F. 210°; on l'obtient par réduction de l'anhydride phthalique à l'aide d'amalgame de sodium en solution acétique. L'acide se dédouble par l'intermédiaire de son sel de strychnine en ses composants optiquement actifs. L'isomérisation en acide $\Delta^{2,6}$ par action de la soude caustique à l'ébullition, de même que l'isomérisation en acide cis- $\Delta^{3,5}$ sous l'influence de l'anhydride acétique à chaud, fait disparaître l'activité optique: les acides qui prennent naissance ne renferment plus, en effet, de carbone asymétrique (C. 1907 I, 565).

Acide cis- $\Delta^{3,5}$ -dihydrophthalique, F. 174°. L'anhydride, F. 99°, s'obtient par action de l'anhydride acétique sur l'acide trans- $\Delta^{3,5}$.

Acides dihydro-téréphthaliques. — La théorie permet de prévoir l'existence de quatre acides différant par la position de la double liaison et dont l'un, l'acide $\Delta^{2,5}$, est susceptible d'exister sous deux formes stéréoisomères. Tous ces isomères sont connus.

Acide $\Delta^{1,2}$ -dihydro-téréphthalique $\text{CO}_2\text{HC} \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$; on l'obtient en chauffant l'acide α, α_1 -dibromohexahydro-téréphthalique et le dibromure d'acide $\Delta^{2,5}$ -tétrahydro-téréphthalique avec de la potasse alcoolique (A. 258, 23). Ether diméthylique, F. 85°.

Acide $\Delta^{1,3}$ -dihydro-téréphthalique $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH} \cdot \text{CH} \end{array} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$; on l'obtient par action de l'amalgame de sodium sur l'acide téréphthalique, par action de la soude caustique à l'ébullition sur les acides dihydro-téréphthaliques isomères (A. 251, 272) et par réduction à l'aide d'amalgame de sodium de l'acide p-dichloro- $\Delta^{1,4}$ -dihydro-téréphthalique, produit d'action de PCl_5 sur l'éther succinylsuccinique (B. 22, 2412). L'éther diméthylique, F. 130°, se condense par ses groupements CH_2 avec l'éther oxalique et les aldéhydes aromatiques en présence d'alcoolate de sodium en donnant naissance à des dérivés de l'acide téréphthalique: l'acide phthalide-dicarbonique, lactone de l'acide $(\text{COOH})_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ et l'acide benzyltéréphthalique $(\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (B. 36, 842).

Acide $\Delta^{1,4}$ -dihydro-téréphthalique, action de la soude caustique à l'ébullition sur l'acide trans- $\Delta^{2,5}$ -dihydro-téréphthalique. L'éther diméthylique se résinifie à l'air (A. 258, 18).

Acide $\Delta^{2,5}$ -dihydrotéréphtalique $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}:\text{CH} \\ \text{CH}:\text{CH} \end{matrix}\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$; l'acide cis- et l'acide trans- prennent naissance par réduction de l'acide téréphtalique. Voir également acide $\Delta^{1,6}$ -dihydrotéréphtalique. Ether trans-diphénylique, F. 146°. Ether cis-diméthylque, F. 77° (A. 258, 47); chauffé dans un courant de CO_2 en présence de mousse de palladium, cet éther se décompose en éthers téréphtalique et hexahydrotéréphtalique (B. 36, 2857).

D. et E. Acides alcools et cétones bibasiques hydroaromatiques. — Acide

α -oxyhexahydro-isophtalique $\text{CO}_2\text{H}\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{matrix}\text{C}\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$ et acide α -oxyhexahydro-

drotéréphtalique $\text{CO}_2\text{H}\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}\text{C}\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$, acide cis-, F. 169°, acide trans-, F. 229°; ils prennent naissance par saponification des cyanhydrines des acides 1,3- et 1,4-cyclohexanonecarboniques (p. 512) (B. 22, 2186; C. 1904 I, 1082).

Acide m-dioxyhexahydroisophtalique $\text{CH}_2\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{C}(\text{OH}) \\ \text{CH}_2-\text{C}(\text{OH}) \end{matrix}\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, F. 217° (décomp.). Anhydride, F. 175°. L'acide s'obtient à partir de son nitrile, produit de fixation de l'acide cyanhydrique sur la dihydrorésorcine (p. 495), (A. 278, 49).

Acide α, α_1 -dioxyhexahydrotéréphtalique $\text{CO}_2\text{H}\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{HO} \end{matrix}\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}\text{C}\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$, F. 122°, on l'obtient par action de HCl à l'ébullition sur son dinitrile, F. 180° (décomp.) produit de fixation de l'acide cyanhydrique sur la 1,4-cyclohexanedione (p. 441) (B. 40, 2890).

Acide hexahydro-2,5-dioxytéréphtalique $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_2(\text{COOH})_2$; éther éthylique, F. 136°; on l'obtient, à côté d'acide tétrahydro-p-dioxytéréphtalique, éther, E. 219°, par réduction de l'éther succinylsuccinique (p. 519) à l'aide d'amalgame de sodium. L'éther dioxyhexahydrotéréphtalique se transforme partiellement par distillation et en perdant H_2O , en éther $\Delta^{1,4}$ -dihydrotéréphtalique (v. plus haut) (B. 33, 390).

Acide Δ^1 -tétrahydro-2-oxytéréphtalique ou acide 2-cétohexaméthylène-1,4-dicarbonique $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{C}(\text{OH}) \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ou $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, hydrogénation de l'acide oxytéréphtalique (p. 395). Lorsqu'on le chauffe avec de l'eau à 60°, il perd CO_2 en se transformant en acide 1,3-cyclohexanonecarbonique (p. 513), dont l'oxime prend naissance d'autre part par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'acide tétrahydro-oxytéréphtalique (B. 22, 2178).

Ethers cétotétrahydrobenzénepolycarboniques et éthers m-dicétohexahydrobenzénecarboniques ou éthers hydrorésorcylques. — On obtient synthétiquement un grand nombre de ces éthers par élimination respective d' H_2O ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ dans la molécule des éthers 1,5-dicétoniques et δ -cétoniques; ces éthers ont permis de préparer toute une série de cyclohexénones, dihydrorésorcines, tétrahydrobenzènes, dihydrobenzènes, etc. (v. p. 497 et 498). Un grand nombre d'éthers alcoylidènebisacétylacétiques (p. 435) doivent être envisagés comme des éthers cyclohexanolone-dicarboniques.

Ether cyclohexanone-2,4-dicarbonique $\text{CH}_2\begin{matrix} \text{CO}-\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{matrix}\begin{matrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ E. 20, 180°.

cyclisation acétylacétique de l'éther pentane- $\alpha,\gamma,\varepsilon$ -tricarbonique (p. 5) (C. 1907 I, 344).

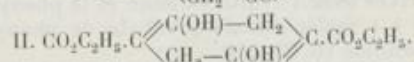
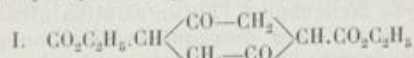
Cyclohexanone-2,6-dicarbonat de méthyle $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{CH}_2-\text{CH} & \diagdown \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ & \text{CO} \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH} & \diagup \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{matrix}$, forme

cétonique, F. 125°, forme énolique, liquide; on l'obtient par action de l'éthylate de sodium sur l'éther pentane- ω -tétricarbonique (communication de H. Meerwein). Ether 2-méthylcyclohexanone-2,6-dicarbonique, E. 10, 160°, v. A. 350, 214.

Acide succinylsuccinique $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{CO}-\text{CH}_2 \\ & \text{CH}_2-\text{CO} \\ \diagdown \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$; on l'obtient par saponification de son éther diéthylique à l'aide de la quantité calculée de soude normale et par action de l'amalgame de sodium sur l'acide 2,5-dioxytéréphtalique (p. 396). L'acide sec chauffé à 200° perd 2CO₂ en se transformant en p-dicétohexaméthylène ou 1,4-cyclohexanedione (p. 496) (B. 22, 2168).

Ether succinylsuccinique, F. 126° (éther diméthylique, F. 152°); on l'obtient par action de potassium, de sodium ou d'éthylate de sodium sur l'éther succinique (A. 241, 306) ou sur l'éther bromacétylacétique (A. 245, 74) ou de cyanure d'argent sur l'éther iodacétylacétique (A. 253, 182) et par hydrogénation de l'éther 2,5-dioxytéréphtalique à l'aide de zinc et d'acide chlorhydrique (B. 19, 432).

L'éther succinylsuccinique se comporte d'une manière analogue à la phloroglucine. Il donne lieu, d'une part, à un certain nombre de réactions des cétones (formule cétonique I de l'éther 2,5-dicétohexaméthylènedicarbonique), tandis que, d'autre part, il jouit de propriétés phénoliques (formule II) comme éther 2,5-dioxydihydrotéréphtalique (B. 24, 2692) :



L'éther succinylsuccinique cristallise en prismes vert clair, tricliniques ou en aiguilles incolores. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et se dissout facilement dans l'alcool en donnant une solution bleu clair fluorescente que FeCl₃ colore en rouge cerise. Il se dissout dans les alcalis avec une coloration jaune, le métal alcalin substituant deux atomes d'H. Il ne se combine pas à l'isocyanate de phényle, au contraire de l'éther 1,2-cyclohexanonecarbonique, de structure analogue. (p. 512) qui, par action de ce

réactif, fournit l'éther $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{CH}_2-\text{CO} \\ & \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ & \text{CO}_2\text{R} \end{matrix}$ (A. 317, 104). L'éther

succinylsuccinique se combine à l'hydroxylamine en solution acide et alcaline en conduisant, par départ de CO₂, à l'éther quinonedioximecarbonique C₆H₃(NOH)₂CO₂C₂H₅, F. 174° (B. 22, 1283). Il se combine à la phénylhydrazine en fournissant un dérivé phénylhydrazinique de l'acide dihydrotéréphtalique (B. 24, 2687; 26. R. 590), à l'hydrazine en conduisant à l'hexahydrobenzo-3,4-dipyrazolone (v. ce nom) (B. 27, 472), à l'acétate d'ammonium en donnant naissance à l'éther diiminosuccinylsuccinique, F. 178°, que le brome oxyde en éther p-diaminotéréphtalique (C. 1905 II, 1240). V. également acide dichlorhydrotéréphtalique (p. 517).

L'éther succinylsuccinique sodé donne naissance par action des iodures alcooliques aux combinaisons suivantes (B. 26, 232) :

Ether diéthylsuccinylsuccinique : forme cis, liquide ; forme trans, F. 65°.

Ether di-n-propylsuccinylsuccinique : forme cis, liquide ; forme trans, F. 86°.

Ether diisopropylsuccinylsuccinique : forme cis, liquide ; forme trans, F. 116°.

Ethers méthyl-n- et méthyl-isopropylsuccinylsucciniques, E.₃₂ 195°-200° ; v. terpène synthétique, p. 533.

Ether p-dichloroquinonedicarbonique $C_6Cl_2O_2(CO_2C_2H_5)_2$, F. 195°, cristaux jaune vert (B. 21, 1761). Il se transforme par réduction à l'aide de poudre de zinc et d'acide acétique en éther p-dichlorhydroquinonedicarbonique $C_6Cl_2H_2O_2(CO_2C_2H_5)_2$, qui cristallise sous deux modifications différentes : en aiguilles incolores et en tables jaune-vert (B. 20, 2796 ; 21, 1759 ; 23, 260). Les éthers dibromo- et diiodohydroquinonedicarboniques (B. 32, 1742) jouissent de propriétés analogues (B. 32, 1742) ; v. également les deux formes de l'éther 2,5-dioxytéréphtalique, p. 396.

Ether p-dioxyquinone-dicarbonique $C_6(OH)_2O_2(CO_2C_2H_5)_2$, F. 151° ; on l'obtient par agitation de l'éther dichlorhydroquinonedicarbonique avec une solution de soude caustique et par action de l'acide nitreux sur l'éther dioxytéréphtalique (B. 19, 2385). Il cristallise en feuillets jaune pâle et en prismes jaune vert intense (B. 20, 1307). Il possède une réaction acide et fournit des sels avec 2 équivalents de métal. Il se combine à l'hydroxylamine en donnant non pas une dioxime, mais bien un sel d'oxyammonium ; il fournit de la même manière avec la phénylhydrazine un sel de phénylhydrazine (B. 22, 1290). Il ne réagit pas avec l'isocyanate de phényle (B. 23, 265). Sous l'influence de l'acide chlorhydrique à l'ébullition, l'éther se dédouble en CO_2 et dioxyquinone (p. 256). Il fixe deux atomes d'H (par réduction à l'aide d'acide sulfureux) en donnant naissance à l'éther tétraoxytéréphtalique :

Ether tétraoxytéréphtalique $C_6(OH)_4(CO_2R)_2$ ou éther dioxyquinonedihydrodicarbonique $C_6H_2(O_2)(OH)_2(CO_2R)_2$, feuillets jaune d'or, F. 178° (v. ci-dessus) (B. 20, 2798). Il s'oxyde facilement à l'air en solution alcaline en conduisant par élimination de 2H à l'éther dioxyquinonedicarbonique et fournit par suite les mêmes dérivés avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine (B. 22, 1291). Il se combine à 4 molécules d'isocyanate de phényle en fournissant un dérivé tétracarbanilidé (B. 23, 267).

Ether phloroglucinedicarbonique $CH_2 \begin{matrix} \diagup CO-CH(CO_2C_2H_5) \\ \diagdown CO-CH(CO_2C_2H_5) \end{matrix} CO$, F. 104° ; on l'obtient par condensation de 3 molécules d'éther malonique sodé à 120-145° avec élimination de carbonate d'éthyle et formation intermédiaire d'éther acétonetricarbonique ; on l'obtient également par condensation de l'éther acétonedicarbonique avec l'éther malonique en présence d'éthylate de sodium (B. 29, R. 1117 ; 41, 4171). Il se comporte de la même manière que l'éther succinylsuccinique et se dissout sans altération dans les alcalis ; le perchlorure de fer le colore en rouge cerise. Il se combine à l'anhydride acétique en fournissant un dérivé triacétylé et à l'hydroxylamine en donnant une trioxime (B. 24, 1766) ; avec l'isocyanate de phényle, il fournit un dérivé tricarbanilidé (B. 37, 4637). Les alcalis fondus le transforment en phloroglucine (p. 247).

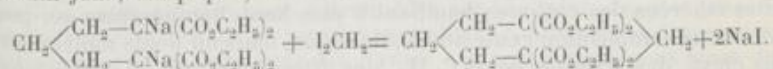
III. Acides hydroaromatiques tribasiques. — Acides hydrobenzénetricarboniques. A ce groupe appartiennent les éthers dioxydicarboxylacétiques $CO_2RCH \begin{matrix} \diagup CO.C(CO_2R) \\ \diagdown CO.CH_2- \end{matrix} CCH_2.CO_2R$, produits de cyclisation de l'éther acétonedicarbonique (C. 1900 II, 963) et l'éther dihydro-oxydicarboxylacétique :

Ether dihydro-oxydicarboxylacétique $CO_2C_2H_5.CH \begin{matrix} \diagup CO-CH_2 \\ \diagdown CH:C(CO_2C_2H_5) \end{matrix} CH$.

$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, F. 82°, qui se forme par condensation de l'éther glutaconique sous l'influence de l'éthylate de sodium exempt d'alcool (B. 37, 2113).

Acide dihydrométhyltrimésique $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{COOH})=\text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{C}(\text{COOH})-\text{CH}_2 \diagup \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$; on l'obtient en chauffant l'acide pyruvique avec la soude caustique. L'acide constitue le produit intermédiaire de la synthèse de l'acide uvitique (p. 394) à partir de l'acide pyruvique. Chauffé avec SO_3H_2 concentré, il perd CO_2 et 2H en conduisant à l'acide uvitique; par fusion, il donne naissance, à côté d'acide uvitique, à l'acide dihydro-uvitique $\text{C}_6\text{H}_8(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$, F. 230° et à différents acides tétrahydro-uvitiques. Par hydrogénation à l'aide d'amalgame de sodium, on obtient l'acide tétrahydrométhyltrimésique $\text{C}_6\text{H}_8(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$, F. 221° (décomp.) (A. 305, 125).

IV. Acides hydroaromatiques tétrabasiques. — Acides hydrobenzénététracarboniques. Les acides de ce type dans lesquels deux groupements carboxyles se trouvent fixés au même atome de carbone, ont pu être obtenus synthétiquement: l'éther hexaméthylène-1,1,3,3-tétracarbonique prend naissance par condensation de l'éther méthylènedimalonique disodé avec le bromure de triméthylène ou de l'éther triméthylènedimalonique disodé avec l'iode de méthylène; l'éther hexaméthylène-1,1,4,4-tétracarbonique par condensation de l'éther n-butanetétracarbonique avec le bromure d'éthylène (Perkin jun.; comp. p. 7):



Acide 1,1,3,3-hexaméthylènetétracarbonique: il se décompose à 220° en se transformant par départ de 2 CO_2 en acide hexahydroisophtalique (B. 25, R. 159, 274).

Terpènes.

Les huiles essentielles ou huiles étherées ou essences¹ que l'on retire de différents végétaux, en particulier des différentes espèces de conifères et de citrus par distillation à la vapeur d'eau, par expression ou enfin par extraction à l'aide de dissolvants volatils ou de corps gras, renferment, à côté d'autres combinaisons, des carbures de formule $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, que l'on désigne sous le nom de terpènes.

Les terpènes, principes constituants parfois prédominants d'un grand nombre d'essences employées en parfumerie, possèdent la plupart des relations plus ou moins étroites avec le p-cymène ou p-méthylisopropylbenzène (p. 66) et quelques-uns avec le m-cymène.

L'étude détaillée et la séparation des terpènes sont en grande partie dues aux recherches d'O. Wallach² qui est parvenu à mettre quelque ordre dans cet ensemble particulièrement complexe de carbures de familles très différentes.

Les terpènes se classent d'après leurs propriétés en deux groupes fon-

¹ Gildemeister et Hoffmann, *Les huiles essentielles* (traduction française de G. Laloue) Paris 1912). F. W. Semmler, *Die aetherischen Oele nach ihrem chemischen Bestandtheilen*, Leipzig 1906-1907.

² O. Wallach, *Terpene und Campher*, Leipzig 1909.

damentaux. Le premier groupe renferme les terpènes deux fois non saturés *monocycliques*, susceptibles de fixer quatre atomes ou groupements atomiques monovalents et qui doivent être envisagés comme des dihydro-p-cymènes vrais; à ce groupe appartiennent le limonène, le dipentène, le terpinolène, le terpinène et le phellandrène. On peut également rattacher à ce groupe le sylvestrène et le carvestrène qui renferment également deux doubles liaisons, mais qui dérivent du m-cymène.

Les terpènes du deuxième groupe se distinguent avant tout des dihydrocymènes par le fait qu'ils ne fixent que deux atomes ou groupements atomiques monovalents et ne renferment par suite qu'une seule double liaison. Les termes les plus importants de ces terpènes *bicycliques* sont le camphène, le pinène, le fenchène et le sabinène. Un certain nombre de termes de ces deux groupes se relient les uns aux autres par des réactions de transformation. Les terpènes complètement saturés tricycliques n'ont pas encore été décelés dans les huiles essentielles. On a tout récemment découvert des terpènes $C_{10}H_{16}$ qui ne renferment pas de chaîne cyclique et que l'on désigne, en les distinguant ainsi des terpènes cycliques proprement dits, sous les noms de *terpènes oléfiniques* ou *acycliques* (B. 24, 682).

À côté des terpènes proprement dits, on rencontre également dans les huiles éthérées des carbures bouillant à plus haute température qui possèdent une composition centésimale identique, mais un poids moléculaire plus élevé, des *sesquiterpènes* $C_{15}H_{24}$, des *diterpènes* $C_{20}H_{32}$ et des *polyterpènes* $(C_5H_8)_x$. L'*isoprène* C_5H_8 , obtenu dans la distillation du caoutchouc possède également la même composition centésimale que les terpènes et le fait de sa polymérisation facile en dipentène, par exemple, le rapproche des terpènes. On le désigne parfois pour cette raison sous le nom d'*hémiterpène*.

Des terpènes dérivent un très grand nombre d'alcools et de cétones répondant en général aux compositions suivantes: $C_{10}H_{16}O$, $C_{10}H_{14}O$ et $C_{10}H_{20}O$, que l'on rencontre parfois dans les huiles essentielles à côté des terpènes et que l'on désigne d'habitude sous le nom générique de *camphres*, parce que le camphre ordinaire ou camphre du Japon fait partie de ce groupe. Aux terpènes oléfiniques correspondent les camphres oléfiniques; aux sesquiterpènes correspondent les camphres sesquiterpéniques. Aux terpènes et à leurs produits d'addition se rattachent, par suite, les alcools et les cétones terpéniques ainsi que leurs produits de transformation.

On rencontre pour la préparation à l'état pur et la séparation des terpènes les mêmes difficultés que pour la préparation des carbures dihydrobenzéniques. On obtient presque toujours un mélange de carbures très voisins, isomères de liaisons, et il paraît douteux que l'on soit arrivé jusqu'à présent à isoler un seul terpène complètement pur. L'étude chimique des terpènes a rencontré par suite des difficultés considérables; cependant, grâce aux travaux de Baeyer, de Perkin jun., de Semmler, de Wagner et surtout de Wallach, la constitution exacte d'un grand nombre de terpènes et les relations qui les unissent semblent établies d'une façon définitive. On est parvenu dans certains cas (dipentène, terpinène, sylvestrène et carvestrène) à réaliser la synthèse complète de certains

terpènes; dans d'autres cas, on n'a pu parvenir qu'à une synthèse partielle : pinène, phellandrène, camphène et fenchène.

La séparation et la purification des alcools et cétones terpéniques est beaucoup plus facile; un certain nombre d'entre eux se distinguent, en effet, par la facilité avec laquelle ils cristallisent, d'autres fournissent des dérivés caractéristiques que l'on obtient facilement à l'état de pureté absolue. Comme pour les terpènes, l'établissement de la constitution de ces dérivés a été suivie de nombreuses synthèses totales, par exemple : camphre, menthone, α -terpinéol, etc. D'autre part, les recherches entreprises pour réaliser la synthèse des camphres ont conduit à un grand nombre de combinaisons analogues aux produits naturels, tant par leur constitution que par leurs propriétés et l'on est ainsi parvenu à préparer un certain nombre de terpènes et de camphres qui n'ont pas encore été rencontrés à l'état naturel dans les huiles essentielles.

La constitution des sesquiterpènes et des polyterpènes n'a pas encore été déterminée, non plus que celle des dérivés oxygénés correspondants.

Propriétés physiques. Les terpènes proprement dits sont, à l'état pur, des liquides incolores, fortement réfringents; un petit nombre seulement, comme le camphène, sont solides à température ordinaire. Ils bouillent sans décomposition entre 150-180°, sont entraînés par la vapeur d'eau et possèdent une odeur caractéristique, souvent agréable. La plupart des terpènes sont optiquement actifs; quelques-uns d'entre eux sont connus sous leurs deux modifications actives qui jouissent de pouvoirs rotatoires égaux mais de sens contraire; le dipentène fournit, d'autre part, un exemple de terpène racémique.

Propriétés chimiques. 1. Les terpènes se polymérisent facilement.

2. Un grand nombre de terpènes s'isomérisent très aisément, par action des acides, en terpènes isomères de liaison.

3. Un certain nombre de terpènes s'oxydent facilement sous l'influence de l'oxygène atmosphérique (v. α -pinène et β -phellandrène) en se résinifiant (comp. B. 29, R. 658). La formation de dérivés benzéniques par oxydation des terpènes est particulièrement intéressante. C'est ainsi que l'iode oxyde l'essence de térébenthine en p-cymène, l'acide nitrique en acide p-toluïque et l'acide téréphthalique, etc...

4. Nous avons déjà indiqué précédemment la signification des réactions d'addition des terpènes en ce qui concerne leur classification :

a) L'hydrogène se fixe sur les terpènes en conduisant à des hydroterpènes (B. 36, 1033).

b) Le chlore, le brome ou les hydracides se fixent en milieu acétique à froid sur les terpènes en les transformant en dérivés de substitution halogénés des hydroterpènes. Ces dérivés sont souvent très bien cristallisés et peuvent être utilisés avantageusement à la caractérisation et à la séparation des terpènes, qu'ils régénèrent facilement par action à chaud d'acétate de soude en milieu acétique ou de bases telles que l'aniline (comp. B. 34, 708). D'autre part, ces mêmes dérivés halogénés permettent de passer aisément des terpènes aux alcools terpéniques d'où on peut inversement les régénérer.

c) L'action du chlorure de nitrosyle NOCl (Tilden) ou des nitrites alcooliques en milieu acétique chlorhydrique sur les terpènes conduit à des dérivés caractéristiques, les nitrosochlorures; ces nitrosochlorures, en général instables, se transforment par action des bases primaires et secondaires soit en

nitrolamines terpéniques, dérivés stables et, par suite, plus aptes que les nitroschlorures à la caractérisation des terpènes, soit en nitrosoterpènes, par départ d'HCl. Ces derniers composés réalisent le passage des terpènes aux cétones terpéniques; comp. nitroschlorure de limonène.

d) Un certain nombre de terpènes se combinent à N_2O_3 , en fournissant des nitrosates $C_{10}H_{16}(NO).O.NO_2$ et à N_2O_2 , en conduisant à des nitrosites $C_{10}H_{16}(NO).O.NO$ ou des pseudonitrosites (nitrites) $C_{10}H_{16}(NO)NO_2$ (A. 332, 313).

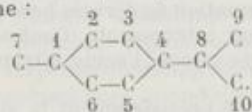
Les nitroschlorures, nitrosates et nitrosites sont dimoléculaires à l'état solide et devraient être, par suite, logiquement considérés comme des bis-nitroschlorures, bisnitrosates et bisnitrosites. Ils se comportent toutefois, dans toutes leurs réactions, comme des composés monomoléculaires (B. 28, 648; 29, 10).

e) L'ozone oxyde les terpènes en ozonides, $KMnO_4$, en solution étendue en glycols par fixation de 2 OH. Ces deux réactions présentent une importance capitale en ce qui concerne la constitution des terpènes.

Fixation de l'acide trichloracétique et de la formaldéhyde sur les terpènes. v. B. 29, 695; 32, 57.

Nomenclature. Dans la plupart des cas, les terpènes et les camphres ont reçu des noms dérivant de celui de la plante d'où l'on extrait l'huile essentielle qui les renferme en quantité notable ou dans laquelle ils ont été observés pour la première fois. Par suite de recherches plus détaillées, on s'est aperçu que certains terpènes considérés primitivement comme des corps définis ne sont en réalité que des mélanges, et on en distingue les différents constituants par des lettres grecques servant de préfixes: par exemple α -, β - et γ -terpinènes. V. Bayer a tenté de faire concorder la nomenclature des terpènes avec la nomenclature de Genève: dans le système qu'il a proposé les dihydrocymènes deviennent les *terpadiènes*, les tétrahydrocymènes sont les *terpènes*, l'hexahydrocymène est le *terpane*. Wagner pour conserver aux terpènes leur nom primitif de *terpènes*, qui dans la nomenclature de V. Bayer deviennent les *terpadiènes*, propose de nommer *menthane* l'hexahydrocymène, *menthènes* les tétrahydrocymènes et *menthadiènes* les dihydrocymènes ou terpènes (B. 27, 1636 *Ann.*). Cette dernière nomenclature est la plus utilisée.

Pour fixer la constitution des dihydrocymènes on a recours à un numérotage des atomes de carbone:



Le dihydrocymène répondant à la formule $CH_3.C \begin{array}{l} \diagup CH-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH \end{array} C=C(CH_3)_2$ devient donc dans cette nomenclature le $\Delta^{1-4(8)}$ -menthadiène et le dihydrocymène $CH_3.C \begin{array}{l} \diagup CH-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH \end{array} C.CH(CH_3)_2$ serait le Δ^{1-4} -menthadiène.

Nomenclature des terpènes bicycliques, v. p. 552.

Nous classerons les terpènes dans l'ordre suivant:

- A. Groupe des terpènes oléfiniques ou groupe terpénogène;
- B. Groupe des terpènes monocycliques ou groupe du menthane;
- C. Groupes des terpènes bicycliques:
 - I. Groupe du sabinane ou tanacétane;
 - II. Groupe du carane;
 - III. Groupe du pinane;
 - IV. Groupe du camphane.

D. Groupe des sesquiterpènes et des polyterpènes.

Aux carbures de chaque groupe se rattachent les alcools et cétones correspondants, c'est-à-dire les *camphres*.

A. — Groupe des terpènes oléfiniques ou groupe terpénogène.

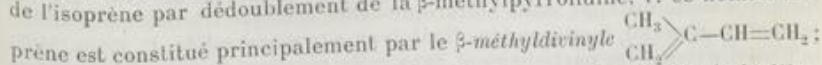
On range dans ce groupe toute une série de carbures, d'alcools, d'aldéhydes, de cétones et d'acides éthyléniques renfermant une chaîne ouverte et que l'on extrait directement des huiles essentielles ou qui constituent des produits de transformation des principes constituants de ces essences. Ils jouissent de la propriété caractéristique de se transformer facilement en dérivés hydroaromatiques, terpéniques ou aromatiques.

1. Terpènes oléfiniques. — **Myrcène** $C_{10}H_{16} = (CH_2)_2C:CH.CH_2.CH_2C:(CH_2)CH:CH_2$ ou $CH_2:C(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.C:(CH_2)CH:CH_2$, $E_{20} 67^\circ$, $D_{15} 0,8025$, $n_D = 1,4673$, il est contenu dans l'essence de Bay à côté de *l*-phellandrène (p. 532) et de phénols aromatiques de la série cinnamique et dans l'huile essentielle de *Lippia citriodora*. Il est vraisemblable, d'autre part, que le terpène extrait de l'essence de houblon est identique au myrcène (C. 1903 I, 1028). On l'obtient artificiellement par déshydratation du linalol (p. 526) sous l'influence de SO_2KII à chaud. Il fixe 4 atomes de brome; réduit par Na et l'alcool, il donne naissance au **dihydromyrcène** $C_{10}H_{18}$, $E. 172^\circ$, tétrabromure, $F. 88^\circ$, qui se transforme par action du mélange acide sulfurique-acide acétique en cyclo-dihydromyrcène isomère (B. 34, 3126). Chauffé sous pression à 300° , le myrcène se polymérise en dimyrcène, $E_{15} 160-200^\circ$, et en polymyrcènes non distillables; le dimyrcène se combine à N_2O_5 en fournissant un nitrosite ($C_{10}H_{15}N_2O_7$), qui semble être identique au nitrosite que l'on obtient à partir du caoutchouc et dont il possède effectivement la composition (p. 589) (B. 35, 3264).

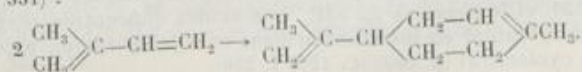
Ocimène $C_{10}H_{16} = (CH_2)_2C:CH.CH_2.CH:C(CH_3)CH:CH_2$ (?), $E_{20} 81^\circ$, $D_{15} 0,8034$; on l'extrait de l'huile essentielle d'*Ocimum Basilicum*. Il ne diffère du myrcène que par la position de la double liaison et, en effet, sous l'influence du sodium et de l'alcool, il fixe deux atomes d'H en conduisant au dihydromyrcène. L'ozone l'oxyde en fournissant à côté d'autres produits, de l'acétone, du méthylglyoxal et de la dialdéhyde malonique (C. 1907 II, 679; 1909 I, 373).

Anhydrogéraniol $C_{10}H_{16}$, $E. 172-176^\circ$, $D_{20} 0,8232$, $n_D = 1,4835$, action du bisulfate de potassium sur le géraniol à 170° ; il fixe 6 atomes de Br (B. 24, 682). **Linalolène** $C_{10}H_{18}$, $E. 165-168^\circ$, $D_{20} 0,7882$, $n_D = 1,455$; il se forme par réduction du linalol (v. plus loin) (B. 27, 2520).

On peut ranger dans le groupe des terpènes oléfiniques ou terpénogènes l'**isoprène** C_5H_8 , $E. 37^\circ$ (v. t. I), produit de distillation du caoutchouc (p. 589); on le prépare synthétiquement en faisant passer des vapeurs d'essence de térébenthine à travers un tube maintenu au rouge (A. 383, 228). Synthèse de l'isoprène par dédoublement de la β -méthylpyrrolidine, v. ce nom. L'isoprène est constitué principalement par le β -méthyldivinyle



il fixe 2 molécules d'HBr avec formation de bromure de diméthyltriméthylène et se polymérise facilement en dipentène (p. 530) (J. pr. Ch. [2] 55, 1; C. 1900 II, 334):



Dans d'autres conditions l'isoprène se polymérise en caoutchouc, v. p. 589.

2. Alcools terpéniques oléfiniques. — *d*-Citronellol $C_{10}H_{20}O = CH_2:C(CH_3)CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)CH_2.CH_2OH$ (?), E. 13 113-114°; il a été obtenu tout d'abord par réduction du *d*-citronellal; on le rencontre à l'état naturel dans l'essence de citronnelle de Java. C'est une huile incolore à odeur agréable de rose. Sa constitution résulte de son étroite parenté avec le *d*-citronellal. Un autre alcool tout à fait analogue au *d*-citronellol, mais lévogyre, le *l*-citronellol ou *l*-rhodinol, se rencontre à côté de géraniol dans un certain nombre d'essences de roses, de pélagonium et de géranium. Il est vraisemblablement isomère de liaison du *d*-citronellol et répond à la formule suivante $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)CH_2CH_2OH$; il se transforme, en effet, par oxydation en une aldéhyde isomère, le rhodinol (p. 527). La constitution des citronellols n'est cependant pas encore élucidée d'une façon définitive. La réduction de l'acide géranique synthétique (p. 528) conduit à un *i*-citronellol, l'*i*-rhodinol, E. 10 110° (B. 29, 923; 30, 33; C. 1904 II, 440; comp. B. 29, R. 785).

Géraniol $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH_2OH$, E. 17 120-122°, principe constituant alcoolique des essences de géranium, de rose, de pélagonium, de palmarosa, de lemongrass, etc... C'est l'alcool terpénique acyclique le plus répandu dans la nature (B. 29, R. 785); il fournit avec le chlorure de calcium une combinaison cristallisée caractéristique qui peut être utilisée à son extraction des huiles essentielles; il est optiquement inactif et possède avec le citral les mêmes relations que le citronellol avec le citronellal. La synthèse du géraniol découle directement de celle du citral. Le nérol est un alcool stéréoisomère du géraniol.

Nérol, E. 225°, $D_{12} 0,880$, vraisemblablement stéréoisomère du géraniol; on le rencontre à l'état naturel dans les essences de nérol, de petit-grain, de bergamote, de linalol, tantôt à l'état libre, tantôt sous forme d'éthers. Il se distingue essentiellement du géraniol, dont il est extrêmement voisin, en ce qu'il ne fournit pas de dérivé solide avec le chlorure de calcium; il donne, par contre, un tétrabromure cristallisé, F. 119°. Le géraniol et le nérol possèdent vraisemblablement entre eux les mêmes relations que le citral *a* avec le citral *b*, le géraniol correspondant au citral *a*, le nérol au citral *b* (B. 39, 1780).

***l*-Linalol, licaréol** $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(OH).CH:CH_2$, E. 197-199°, $D_{20} 0,8702$, $n_D = 1,4695$; il est contenu dans l'essence de linalol de *Licari kanali*, dans les essences de lavande, de bergamote, de limette, d'origanum, etc...; *d*-linalol, *coriandrol*, contenu dans les essences de coriandre, de mandarines et d'oranges.

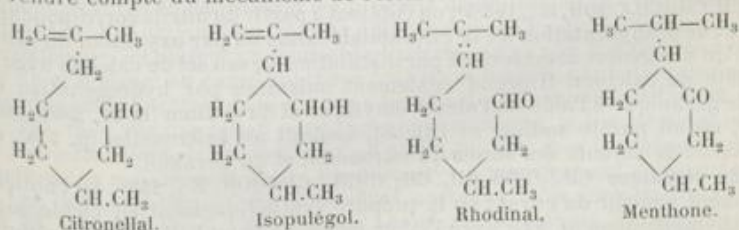
Le géraniol et le linalol ainsi que le carbure terpénique cité précédemment, l'ocimène, se réduisent par le nickel et l'hydrogène en donnant naissance au 2,6-diméthyl-octane, ce qui conduit à attribuer à toutes ces combinaisons un squelette carboné identique (B. 41, 2084).

L'acide sulfurique étendu transforme intégralement les linalols et partiellement le géraniol en *hydrate de terpine* inactif (p. 537) (B. 28, 2137). L'acide formique ou le mélange acide sulfurique-acide acétique transforment difficilement le géraniol, facilement les linalols en α -*terpinéol* solide, F. 35° (p. 540); le linalol s'isomérisse partiellement dans cette réaction en géraniol; inversement, le géraniol peut être transformé en linalol inactif (J. pr. Ch. [2] 60, 244). Une action plus énergique de ces acides fournit, à côté ou au lieu d'hydrate de terpine et de terpinéol, des carbures terpéniques tels que le *terpinolène*, (p. 530) et le *terpinène* (p. 531). Les acides concentrés réagissent sur les éthers du géraniol en les transformant en cyclogéranol, alcool correspondant au cyclocitral (p. 503) (C. 1903 I, 266).

La constitution de ces composés ainsi que celle des aldéhydes et des acides correspondants (v. plus loin) résulte de leur transformation en *méthylhepténone* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COCH}_3$ qui a été déjà décrite dans le tome I; réciproquement, la méthylhepténone a été utilisée à la synthèse d'un certain nombre de composés appartenant à ce groupe; condensée avec l'iodure d'allyle en présence de zinc, elle donne naissance à l'*homolinalol* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}_2$, E. 11, 102-104° (B. 29, 693; comp. C. 1899 I, 24). α -Alcoylgéraniols; ils prennent naissance par action des dérivés organomagnésiens mixtes sur le citral (C. 1904 II, 624).

3. Aldéhydes terpéniques oléfiniques. — Citronellal $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} = \text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CHO}$ (I) et $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CHO}$ (II), E. 205-208°; sa modification droite se rencontre dans les essences de citronnelle, de mélisse, d'*Eucalyptus maculata* var. *citriodora* etc... (B. 29, 904); le *l*-citronellal n'a été trouvé jusqu'à présent que dans l'essence de citron de Java, *Java lemon olie*. Le citronellal jouit de la propriété caractéristique de donner naissance soit à la longue (C. 1900 I, 195; B. 32, 825) ou plus rapidement sous l'influence de l'anhydride acétique, à un alcool terpénique isomère du pulégol l'*isopulégol* (v. plus loin), produit de réduction de la pulégone (p. 546) (B. 30, 22; 32, 3257). Par réduction, le citronellal se transforme en *d*-citronellol (v. plus loin). L'oxydation permanganique dédouble l'acétal du citronellal en solution aqueuse en acétone et semialdéhyde de l'acide β -méthyladipique; en solution acétonique, au contraire, on obtient avec un rendement d'environ 80 p. 100 une dioxyaldéhyde qui, par oxydation plus profonde à l'aide de CrO_3 , se transforme en une oxydialdéhyde et finalement en cétoaldéhyde $\text{CH}_3\text{COCH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CHO}$ (B. 34, 2981). L'ozone oxyde le citronellal en acétone et acide β -méthyladipique; le rendement n'est d'ailleurs pas quantitatif. Il semble d'après cela que le citronellal que l'on rencontre à l'état naturel soit un mélange de deux aldéhydes très voisines isomères de liaison (v. formules plus haut) (B. 41, 2187).

Rhodinal, aldéhyde lévogyre très voisine du citronellal (B. 29, R. 352, C. 1902 II, 95); elle répond à la formule II et s'obtient par oxydation du *l*-citronellol (p. 526). Elle se distingue du citronellal, avant tout, par ce fait que, sous l'influence de l'anhydride acétique, elle ne fournit pas d'isopulégol, mais une cétone cyclique, la *menthone* (p. 543). Les formules suivantes permettent de se rendre compte du mécanisme de l'isomérisation :



On parvient à réaliser la transformation inverse de menthone en rhodinal par exposition à la lumière d'une solution hydroalcoolique de menthone. On obtient dans cette réaction, par ouverture de la chaîne cyclique, une aldéhyde saturée $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ très voisine du citronellal, mais possédant un point d'ébullition inférieur (115°) (B. 40, 2421). Cette aldéhyde est peut-être identique au *menthocitronellal*, aldéhyde obtenue par dédoublement de la menthone-oxime (p. 544) (A. 296, 131).

Citral, géranial $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CHO$. E. 228-229°, huile faiblement colorée en jaune, possédant une odeur caractéristique de citron. On le rencontre dans l'essence de citron, de verveine et surtout dans l'essence de lemongras, d'où on l'extrait industriellement, et dans un grand nombre d'autres huiles essentielles; il prend également naissance par oxydation du géranol (C. 1908 I, 1375); on le prépare synthétiquement par distillation d'un mélange d'acide géranique (v. plus loin) et de formiate de calcium (B. 31, 827). Le citral que l'on rencontre à l'état naturel est en réalité un mélange de deux formes possédant une structure identique et stéréoisomères: citral *a* et citral *b*; ceux-ci peuvent être séparés par les produits d'addition qu'ils fournissent avec l'acide cyanacétique et qui d'ailleurs ne se forment pas avec la même facilité: les *acides citralidène-cyanacétiques*, F. 122° et 95° (B. 33, 877). Le citral se condense avec la β -naphtylamine et l'acide pyruvique en donnant naissance à l'*acide citrylnaphtosinchoninique* (v. ce nom), F. 197° (B. 31, 3195). Le citral, comme l'aldéhyde cinnamique (p. 450), se combine aux sulfites en fournissant, en dehors de la *combinaison bisulfite* normale, les sels de l'*acide citraldihydrodisulfonique* résultant de la fixation de 2 SO_2HNa sur les liaisons éthyléniques (B. 31, 3278). Par action d'une solution de carbonate de soude à l'ébullition, le citral se dédouble en méthylhepténone (v. plus haut) et acétaldéhyde (C. 1897 I, 495). L'ozone l'oxyde en acétone, acide ou aldéhyde lévuliques et glyoxal (?) (B. 40, 2823). Par action de bisulfate de potassium, d'acide iodhydrique, d'acide acétique etc..., le citral se déshydrate en *cymène*. Par contre, lorsqu'on soumet des dérivés du citral pour lesquels la transformation en *cymène* est impossible, par exemple la citralidène-aniline (C. 1901 II, 716), les *acides citralidène-acétique*, *citralidène-cyanacétique*, *citralidène-acétylacétique* etc... à l'action de SO_2H_2 concentré ou de PO_2H_3 , il se forme des dérivés du *cyclocitral*, aldéhyde triméthyltétrahydrobenzoïque (p. 503). D'une manière analogue, la *pseudoionone* résultant de la condensation du citral avec l'acétone $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH.CO.CH_3$, E. 143-145°, se transforme par action de SO_2H_2 concentré en une cétone hydroaromatique, l'*ionone* (p. 503); comp. également cyclo-dihydromyrcène (p. 525), cyclogéranol (p. 526), acide cyclogéranique (p. 509), et cyclogéranoléne (p. 485).

4. **Acides terpéniques oléfiniques.** — **Acide citronellique** (*acide rhodnique* B. 29, R. 332) $CH_2=C(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2COOH$ et $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2COOH$, E. 143.3°; on l'obtient à partir du nitrile correspondant, produit de déshydratation de la citronellaldoxime ou par oxydation du citronellal qu'il régénère inversement par distillation de son sel de calcium avec le formiate de calcium. Il prend également naissance par hydrogénation de l'acide géranique à l'aide de l'alcool amylique et du sodium (B. 31, 2899). Son éther, réduit par le sodium et l'alcool, conduit au *i*-citronellol (p. 526), ce qui établit la parenté des séries du citronellol et du géranol.

Acide géranique $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CHCOOH$, E. 153°; on l'obtient également à partir du citral; on le prépare synthétiquement en condensant la méthylhepténone (p. 527) avec l'éther iodacétique ou l'éther bromacétique en présence de zinc (B. 29, R. 222; 31, 825). L'acide sulfurique le transforme en *acide cyclogéranique* (p. 509), acide hydroaromatique isomère. Chauffé sous pression ordinaire, l'acide géranique donne naissance au géranoléne $C_{10}H_{16}$, que l'acide sulfurique isomérisé en cyclogéranoléne (p. 485) (A. 324, 101).

B. Terpènes monocycliques ou menthanes.

1. **Hydrocarbures.** — A ce groupe appartiennent les terpènes suivants dont les uns sont optiquement actifs, les autres inactifs ou racémiques : *limonène*, *dipentène*, *terpinolène*, α -, β - et γ -*terpinène*, α - et β -*phellandrène*, Δ^5 -*menthadiène* (synthétique) et enfin *sylvestrène* et *carvestrène*. Ils doivent être envisagés les premiers comme des dihydro-p-cymènes et les deux derniers comme des dihydro-m-cymènes. Un grand nombre de réactions de transformations relie ces terpènes les uns aux autres ; plusieurs d'entre eux ont pu être obtenus par voie synthétique (comp. p. 523).

Groupe du limonène- et du dipentène. — Limonène

$C_{10}H_{16} = CH_3C \begin{array}{l} \diagup CH-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{array} CH.C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$, connu sous trois modifications : *d*-limonène, *l*-limonène et [*d* + *l*]-limonène ou dipentène.

d-**Limonène**, *citrène*, *hespéridène*, *carvène* ; c'est avec le pinène l'un des terpènes les plus répandus dans la nature. On le rencontre dans les essences d'écorces d'oranges amères de *Citrus Aurantium*, dans les essences de citron, de bergamote, de kummel, d'aneth, de céleri, etc., E. 175°, $[\alpha]_D + 106,8^\circ$ (+ 125°36', v. C. 1899 I, 1241). Le *l*-limonène se rencontre dans les essences d'aiguilles de pin, d'élémi, dans l'essence de menthe russe, etc. E. 175°, $[\alpha]_D - 105^\circ$. Formation du *l*-limonène à partir de la *d*-carvone, v. B. 33, 735 et p. 541.

Les deux limonènes sont des liquides à odeur agréable de citron, $D_{20} 0,846$. Ils se différencient presque uniquement, aussi bien d'ailleurs que leurs dérivés, par leur pouvoir rotatoire égal et de sens contraire (A. 252, 144). Les deux limonènes actifs soumis à l'action du brome sec fournissent des tétrabromures, F. 104°, qui possèdent un pouvoir rotatoire égal $[\alpha]_D =$ environ 73°, mais avec des signes contraires. Les hydracides humides réagissent sur les limonènes actifs en fournissant les produits d'addition du [*d* + *l*]-limonène ou dipentène. Par action d'un courant d'HCl sec sur une solution sulfocarbonique de limonène, on obtient un monochlorhydrate qui se réduit à froid par action de Na et d'alcool en carvomenthène (p. 534) et fournit, par action des alcalis étendus ou de l'acétate de soude, un α -terpinéol optiquement actif (B. 36, 1036 ; A. 350, 154). Par oxydation permanganique ménagée, le limonène fournit un alcool tétravalent, le limonérite $C_{10}H_{16}(OH)_4$ (p. 540). Les limonènes optiquement actifs maintenus à haute température se transforment en dipentène.

Les nitroschlorures des limonènes possèdent une importance spéciale (B. 28, 1308 ; 29, 10 ; C. 1905 I, 1643). Les *d*- et *l*-limonènes fournissent deux nitroschlorures chimiquement identiques mais possédant des propriétés physiques différentes, qui conduisent par action des bases ou du cyanure de potassium à des nitrolamines et à des nitrosocyanures isomères :

Nitroschlorure d' α ,*d*- et *l*-limonène, F. 103° $[\alpha]_D = \pm 313^\circ$;
Nitroschlorure de β ,*d*- et *l*-limonène, F. 105° $[\alpha]_D = \pm 240^\circ$.

Les quatre nitroschlorures chauffés avec du méthylate de sodium fournissent de la carvoxime, F. 72° (p. 548), le nitroschlorure de *l*-limonène

fournit la *d*-carvoxime, le nitroschlorure de *d*-limonène, la *l*-carvoxime (v. également B. 43, 519).

[*d+l*]-Limonène, dipentène, *cinène*, E. 175°, D. 0,853 (B. 28, 2145; 29, 4; 33, 1457). Le dipentène se rencontre à côté de cinéol (p. 537) dans *Oleum cinie*. Il se forme en chauffant le *d*-limonène, le *l*-limonène, le pinène et le camphène à 250-300° et se rencontre, par suite, dans les essences de térébenthine russe et suédoise obtenues à haute température. Il prend aussi naissance dans la distillation du caoutchouc (*caoutchine*) et par polymérisation de l'isoprène C₅H₈ qui prend simultanément naissance (p. 525) (A. 227, 295). On l'obtient d'autre part en mélangeant des quantités équivalentes de *d*- et de *l*-limonènes et en faisant agir l'acide sulfurique alcoolique à l'ébullition sur le pinène. Le dipentène prend également naissance par déshydratation du linalol ou de l'hydrate de terpine (p. 526 et 537), du terpinéol (p. 540) et du cinéol (p. 537). Synthétiquement, le dipentène se prépare en chauffant avec du bisulfate de potassium l' α -terpinéol obtenu lui-même par voie synthétique (p. 540) (C. 1904 I, 1604).

On l'obtient à l'état pur en chauffant son dichlorhydrate avec l'aniline ou l'acétate de soude en milieu acétique (B. 40, 603).

Le dipentène pur est un liquide à odeur agréable de citron. Bien que plus stable que la plupart des autres terpènes, il se transforme, par action de l'acide sulfurique ou chlorhydrique alcoolique, en terpinène isomère (p. 531). L'acide sulfurique concentré ou le pentasulfure de phosphore oxydent le *p*-dipentène en *p*-cymène. On obtient également du *p*-cymène en traitant le dibromhydrate de dipentène par le brome et en réduisant le dérivé bromé obtenu (B. 31, 1402).

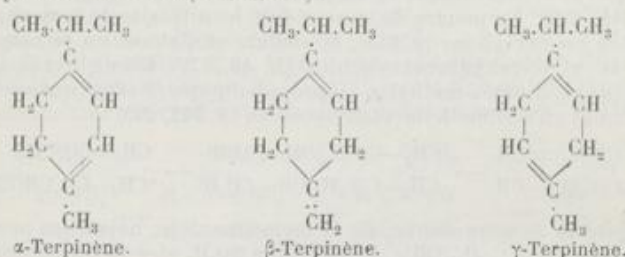
Les dérivés du dipentène peuvent être obtenus non seulement à partir du dipentène mais encore à partir d'un mélange en quantités égales de dérivés du *d*- et du *l*-limonène.

trans-Dichlorhydrate de dipentène C₁₀H₁₆. 2HCl, F. 50°, E.₁₀ 119°; cis-dichlorhydrate de dipentène, F. vers 22°. trans-Dibromhydrate de dipentène C₁₀H₁₆. 2HBr, F. 64°, action de HBr sur le *d*-limonène, le dipentène, le cinéol (ou eucalyptol) et la terpine (p. 537); cis-dibromhydrate de dipentène C₁₀H₁₆. 2HBr, F. 37°, action de HBr sur une solution acétique convenablement refroidie d'eucalyptol, v. également cis-terpine (B. 26, 2864). Tribromure de tétrahydrodipentène, tribromoterpane C₁₀H₁₇Br₃, action du brome en milieu acétique sur le trans-dibromhydrate de dipentène (A. 264, 25). Tétrabromure de dipentène C₁₀H₁₆. Br₄, F. 124° (A. 281, 140). Diiodhydrate de dipentène C₁₀H₁₆. 2HI, F. 77-79° (A. 239, 13). Nitroschlorure de dipentène C₁₀H₁₆(NO)Cl, F. 102°, v. carvoxime (p. 518) (A. 270, 175).

Terpinolène $\text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{CH}_3 \\ \diagup \text{CH}_3 \end{array}$, E. 185-187°; il n'a pas été caractérisé jusqu'à présent avec certitude dans les huiles essentielles (comp. cependant C. 1908 II, 60). Il se forme par action de l'acide sulfurique étendu à l'ébullition sur l'hydrate de terpine, le terpinéol et l'eucalyptol ou en chauffant le pinène avec l'acide sulfurique concentré. On l'obtient de préférence par action de l'acide oxalique à l'ébullition (A. 275, 106) ou de l'acide formique anhydre (A. 368, 14) sur le terpinéol F. 35°. Le terpinolène fixe le brome en donnant un dibromure C₁₀H₁₆Br₂, F. 70° (B. 27, 447) et un tétrabromure C₁₀H₁₆Br₄, F. 116°, d'où on peut le régénérer, à l'état pur, par réduction à l'aide d'alcool et de

poudre de zinc (B. 42, 4644). Le terpinolène fixe les hydracides avec formation de dérivés dihalogénés du dipentène. Le terpinolène appartient au groupe des terpènes instables et les acides, en particulier, réagissent facilement en le transformant en terpinène, par migration de la double liaison semicyclique dans le noyau.

Groupe du terpinène. — On désigne sous le nom de terpinènes les trois dihydrocymènes suivants (A. 374, 224) :



Parmi eux, l' α - et le γ -terpinène ont été caractérisés dans les huiles essentielles tandis que le β -terpinène n'a été obtenu jusqu'à présent que par voie synthétique. Le terpinène naturel aussi bien que le terpinène obtenu par voie chimique à partir d'autres terpènes ou des alcools terpéniques, sont constitués par un mélange en proportions variables d' α - et de γ -terpinènes dans lequel prédomine l' α -terpinène. On n'est pas parvenu jusqu'à présent à isoler à l'état rigoureusement pur l' α - ou le γ -terpinène.

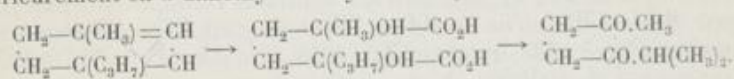
[α + γ]-**Terpinène**, E. 179-181°, D₂₀ 0,846 (comp. B. 42, 2425) ; il possède à l'état pur une odeur de citron et est optiquement inactif. On le rencontre dans les essences de cardamome, d'élémi, de coriandre, d'ajowan etc..., l'essence d'ajowan semblant être particulièrement riche en γ -terpinène. On le prépare par voie chimique par action de l'acide sulfurique alcoolique étendu à l'ébullition sur le dipentène, le phellandrene, le terpinolène, le sabinène, l'hydrate de terpine, l'eucalyptol, le terpinéol ou le dihydrocarvéol et par agitation du pinène avec une petite quantité d'acide sulfurique concentré. On obtient un α -terpinène particulièrement pur 1. par réduction à l'aide de sodium et d'alcool du chlorocarvène, produit d'action de PCl₅ sur la carvène (p. 545) (B. 42, 4171) ; 2. par départ d'ammoniac dans la molécule de la carvénylamine (p. 542) (B. 41, 2516) ; 3. par action de l'iodure d'isopropylmagnésium sur le méthyl-dichlorométhyl-cétodihydrobenzène (p. 501) et action de la potasse alcoolique à chaud sur la combinaison qui prend intermédiairement naissance (B. 42, 2404, 4427). Cette dernière méthode de préparation constitue une véritable synthèse du terpinène.

β -**Terpinène**, E. 173-174°, D. 0,838 ; on l'obtient à partir du produit de condensation de la cétone sabinique (p. 549) avec l'éther bromacétique et le zinc, par déshydratation et distillation de l'acide non saturé qui se forme intermédiairement C₁₀H₁₆:CHCO₂H, F. 68°. Il fixe le brome en fournissant un tétra-bromure cristallisé, F. 155°, tandis que les α - et γ -terpinènes ne conduisent qu'à des produits d'addition bromés liquides (A. 362, 285).

Les trois terpinènes se combinent à deux molécules d'hydracide en fournissant des dérivés dihalogénés du terpinène bien cristallisés qui, chauffés avec l'aniline ou la potasse alcoolique, régénèrent un mélange d' α - et de γ -terpinènes. Par agitation avec les alcalis étendus, les dérivés dihalogénés se transforment en terpinène-terpine (p. 538) et terpinéol (p. 544), combinai-

sons qui sont isomères des produits analogues obtenus à partir des dérivés dihalogénés du dipentène, la terpène et le terpinéol.

L' α -terpinène fournit un dérivé caractéristique, le **nitrosite de terpinène** $C_{10}H_{16}(NO).O.NO$ ou $C_{10}H_{15}(N.OH)O.NO$, F. 135°, qui prend naissance par action de nitrite de potassium sur une solution acétique de terpinène et est utilisé à la recherche du terpinène dans les huiles essentielles. Il est insoluble dans les alcalis, mais fournit avec les bases des nitrolamines solubles dans les alcalis, avec l'ammoniaque la **terpinène-nitrolamine** $C_{10}H_{15}(N.OH).NH_2$, F. 118° (A. 241, 320). La poudre de zinc réduit le nitrosite de terpinène et les nitrolamines en carvénone (p. 545), le sodium et l'alcool en tétrahydrocarvone (p. 544) et tétrahydrocarvylamine (B. 40, 579). $KMnO_4$ oxyde l' α -terpinène en acide $\alpha\alpha_1$ -dioxy- α -méthyl- α_1 -isopropyladipique, F. 189°, qui se dédouble ultérieurement en ω -diméthylacétylacétone (A. 362, 293).



Le γ -terpinène isomère donne, de la même manière, naissance par oxydation à une érythrite $C_{10}H_{16}(OH)_2$, F. 237°, que SO_2H_2 étendu transforme en un mélange de thymol et de carvacrol (C. 1909 II, 2159).

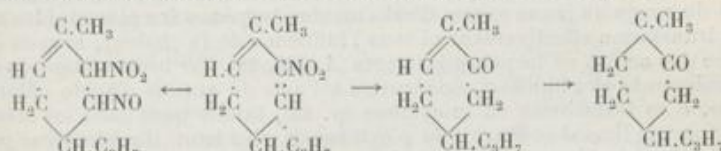
Dérivés dihalogénés du terpinène. Ces dérivés existent, comme les dérivés correspondants du dipentène, sous deux modifications stéréoisomères, les formes trans étant seules solides à température ordinaire. En dehors de leur préparation à partir du terpinène, on les obtient avec une extrême facilité par action des hydracides sur le sabinène bicyclique (p. 549) et sur le thuyène (p. 550) ainsi que par action d'un mélange d'acide acétique et d'hydracide sur la terpinène-terpène (p. 538) et le terpinéol (p. 541). Trans-**dichlorhydrate, dibromhydrate, diiodhydrate de terpinène**, F. 52°, 59° et 76°. On obtient un **monochlorhydrate de terpinène** $C_{10}H_{16}HCl$, E. 12, 87-92°, par action de HCl sec en milieu sulfocarbonique sur le terpinène et le sabinène. Il correspond au terpinéol-4 (p. 541) : l'alcool et le sodium le réduisent, en effet, en carvo menthène (p. 534) (B. 40, 2959).

Groupe du phellandrène. — On désigne sous le nom d' α - et β -phellandrène deux dihydrocymènes isomères de liaison qui se distinguent tous deux par la facilité avec laquelle ils se combinent à l'acide nitreux en fournissant des pseudonitrosites (nitrites) bien cristallisés (p. 524). Les phellandrènes sont des terpènes instables qui se transforment facilement, par action des acides, en d'autres terpènes tels que le dipentène et le terpinène. Ils ne fournissent avec les hydracides et le brome que des produits d'addition liquides et comme on n'a pu jusqu'à présent parvenir à les régénérer à partir des nitrites cristallisés, on n'a pas réussi à les isoler à l'état pur.

α -**Phellandrène** $C_{10}H_{16} = CH_2.C \begin{array}{l} \diagup CH-CH_2 \\ \diagdown CH=CH \end{array} CH.CH \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$, F. 173-175°, optiquement actif; on le rencontre assez fréquemment dans les huiles essentielles soit sous sa forme droite, soit sous sa forme gauche. Le *d*- α -phellandrène a été décelé dans l'essence de fenouil amer, dans l'essence d'élémi (A. 246, 233), dans l'essence de Schinus, dans l'essence de ginger-gras; le *l*- α -phellandrène a été caractérisé dans l'essence d'Eucalyptus australienne d'*Eucalyptus amygdalina* et dans l'essence de badiane. L'*i*- α -phellandrène s'obtient synthétiquement par déshydratation du produit de condensation de CH_3MgI avec la Δ^2 -isopropylcyclohexénone (p. 498) (A. 359, 285) et, d'autre part, par réduction, à l'aide de Na et d'alcool, du chlorophellandrène, produit d'action de PCl_2 sur la car-

votanacétone (v. plus loin) (B. 38, 1832). Par oxydation permanganique, l' α -phellandrène se transforme en acide α -oxy- β -isopropylglutarique et acide isopropylsuccinique. Le sodium et l'alcool le réduisent en carvomenthène (p. 534) (B. 36, 1749).

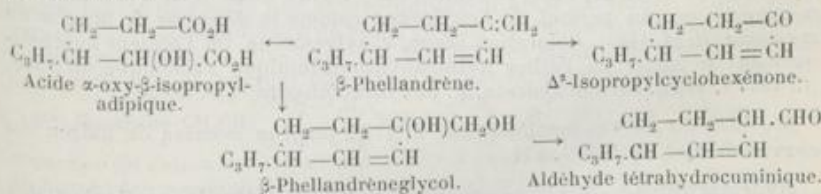
Le nitrite d' α -phellandrène bimoléculaire qui prend naissance par action directe de l'acide nitreux (v. plus loin) existe sous deux modifications, stéréoisomères (?), F. 105° et 113°, et conduit, par réduction à l'aide de zinc et d'acide acétique, à l' α -phellandrène-diamine $C_{10}H_{16}(NH_2)_2$, E. 17 133°; il résulte de là que les deux atomes d'N sont unis au carbone. Par action des bases, il ne fournit pas de nitrolamines comme les nitrosites normaux; sous l'influence de l'alcoolate de sodium, il se transforme, par élimination d'acide hyponitrique, en nitro- α -phellandrène, E. 9 125-129°, que le zinc et l'acétique réduisent en carvotanacétone active, Na et l'alcool en tétrahydrocarvone (A. 336, 9):



Nitrite d' α -phellandrène. Nitro- α -phellandrène. Carvotanacétone. Tétrahydrocarvone.

β -Phellandrène $CH_2=C \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH} \end{array} CH.CH \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$, E. 11 57°; il se rencontre,

sous sa modification droite, dans l'essence de fenouil d'eau de *Phellandrium aquaticum*; on le trouve également en petite quantité, à côté d' α -phellandrène, dans l'essence de Schinus. Il s'oxyde à l'air avec une extrême facilité en se transformant par départ du groupement CH_2 semicyclique en Δ^2 -isopropylcyclohexénone (A. 343, 29). Le permanganate en solution très étendue l'oxyde en glycol $C_{10}H_{16}(OH)_2$, E. 10 150°, qui, sous l'action de l'acide sulfurique étendu, fournit, à côté de l'alcool dihydrocuminique, l'aldéhyde tétrahydrocuminique. Par oxydation permanganique plus énergique, il conduit à l'acide α -oxy- β -isopropyladipique.



Le nitrite de β -phellandrène $C_9H_{11}(\text{NO})\text{CH}_2\text{NO}_2$, F. 98° et 102°, se réduit sous l'influence du zinc et de l'acide acétique en β -phellandrènediamine, E. 11 134°, au moyen de Na et d'alcool en aldéhyde cuminique. L'alcoolate de sodium le transforme en nitro- β -phellandrène $C_{10}H_{13}\text{NO}_2$ que le zinc et l'acide acétique réduisent en aldéhyde dihydrocuminique (A. 340, 1).

Δ^2 -Menthadiène $CH_3.CH \begin{array}{l} \diagup \text{CH}=\text{CH} \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH} \end{array} CH.CH(\text{CH}_3)_2$, E. 174°; on l'obtient synthétiquement par transformation de l'éther succinylsuccinique (p. 519) en 1-méthyl-4-isopropylcyclohexanedione-2,5 (v. Baeyer), réduction et départ de 2 H₂O. Il ne fournit ni bromure ni nitrosite cristallisé et ne paraît être identique à aucun des terpènes connus (B. 26, 232; 27, 453).

$\Delta^{2,8(9)}$ -p-Menthadiène $C_{10}H_{16}$, E. 184°; il se forme synthétiquement par action de CH_3MgI sur l'éther Δ^2 -tétrahydro-p-toluïque (C. 1910 II, 80; comp. B. 39, 2585).

Sylvestrène $C_{10}H_{16} = \begin{matrix} CH_2.C=CH-CH.C(CH_3).CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix}$, E. 176°; on le rencontre

dans les essences de térébenthine indienne, suédoise et russe et dans l'essence d'aiguilles de pin sauvage. Il est dextrogyre, $[\alpha]_D = +66,32^\circ$ (A. 252, 149) et possède une odeur agréable de citron. On le prépare synthétiquement par action de CH_3MgI sur l'éther *d*- Δ^2 -tétrahydro-m-toluïque (p. 508) et déshydratation consécutive (Perkin). Sa solution dans l'anhydride acétique se colore en bleu par addition d'acide sulfurique concentré. Le carvestrène et le dihydrobenzène (p. 486) donnent lieu à une réaction analogue tandis que d'autres terpènes développent dans les mêmes conditions une coloration allant du rouge au jaune rouge. C'est l'un des terpènes les plus stables et il ne se transforme effectivement ni sous l'influence de la chaleur, ni sous l'influence des acides en terpènes isomères (A. 239, 28). Par bromuration de son dibromhydrate et réduction consécutive à l'aide de zinc et d'acide chlorhydrique, il se transforme en m-cymène (p. 62), tandis que, dans les mêmes conditions, le limonène fournit du p-cymène (v. plus haut). *Le sylvestrène peut, par suite, être considéré comme étant le limonène de la série du m-cymène* (B. 31, 2067). Comme ce dernier carbure, en effet, il fixe deux molécules d'hydracide en se transformant en dérivés dihalogénés; mais ceux-ci, au contraire des dérivés correspondants du limonène, sont optiquement actifs et permettent de régénérer le sylvestrène actif par action de l'aniline ou de l'acétate de sodium à l'ébullition. La potasse caustique étendue transforme les dérivés dihydrohalogénés en alcools correspondant à la terpine et au terpinéol; sylvéterpine $C_{10}H_{18}(OH)_2$, F. 136° et sylvéterpinéol $C_{10}H_{17}OH$, E. 210° (A. 357, 72). Dichlorhydrate $C_{10}H_{16}Cl_2$, F. 72°. Dibromhydrate, F. 72°. Diiodhydrate, F. 67°. Tétrabromure, $C_{10}H_{16}Br_4$, F. 135°. Nitroschlorure $C_{10}H_{16}(NO)Cl$, F. 107° (A. 252, 150).

Carvestrène $C_{10}H_{16}$, E. 178°; on l'obtient par distillation du chlorhydrate de carylamme (p. 353); c'est vraisemblablement l'isomère optiquement inactif du sylvestrène (B. 27, 3485) et comme lui (v. plus haut) il se transforme en m-cymène, ce qui permet de l'envisager comme le *dipentène de la série du m-cymène* (B. 31, 1405). Coloration bleue, v. sylvestrène. On l'obtient synthétiquement à partir de l'éther Δ^2 -tétrahydro-m-toluïque racémique (p. 508) (C. 1907 I, 1408). Dichlorhydrate, F. 52°. Dibromhydrate, F. 48-50°.

Synthèse du $\Delta^{6,8(9)}$ -m-menthadiène, E. 177°, terpène isomère de liaison du carvestrène, v. C. 1909 I, 171.

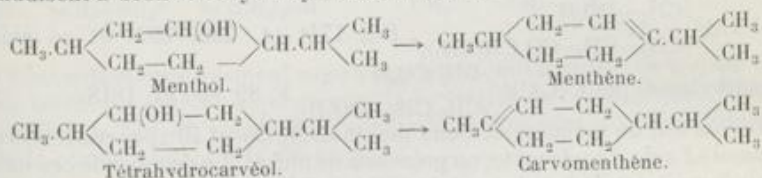
Hydroterpènes. — Aux terpènes qui viennent d'être décrits se rattachent des terpènes plus riches de deux et quatre atomes d'hydrogène; ils possèdent avec les précédents des relations étroites et on les obtient à partir du menthol et du tétrahydrocarvéol (p. 535, 536). Ces deux derniers alcools sont les alcools cycliques secondaires de l'hexahydro-p-cymène. Ils donnent naissance par déshydratation au menthène et au carvomenthène, dont la formation, par réduction à l'aide de sodium et d'alcool des monochlorhydrates de limonène et de terpinène ainsi que de phellandrène, a été précédemment décrite (p. 529, 532).

Carvomenthène $C_{10}H_{18}$, E. 175° (comp. J. pr. Ch. [2] 60, 274; B. 40, 2959). Nitroschlorure, F. 87°; nitrobenzylamine, F. 107°.

Menthène, menthomenthène $C_{10}H_{18}$, E. 167°, $D_{20} 0,806$ ou $0,814$; on le prépare par

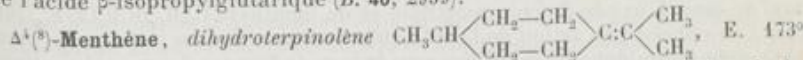
condensation du chlorure de menthyle avec le phénate de potassium ou par distillation sèche du menthylxanthogénate de méthyle $C_{10}H_{19}OCSSCH_3$ (B. 29, 1843; 32, 3332); on l'obtient directement en chauffant le menthol avec de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide oxalique (C. 1900 I, 1101; 1901 II, 1158; B. 37, 1374). Le *i*-menthène s'obtient par déshydratation du produit de condensation de la 1,4-méthylcyclohexanone avec l'iodure d'isopropylmagnésium (C. 1906 I, 341). Nitroschlorures, v. B. 29, 41.

La constitution de ces deux carbures résulte de leurs relations génétiques avec le carvacrol et le menthol. Le carvacrol (p. 212) prend facilement naissance par transposition de la carvone (comp. constitution, p. 547) qui se réduit en tétrahydrocarvéol (p. 536) isomère du menthol; la constitution du menthol est établie, d'autre part, par transformation de la cétone correspondante, la menthone (p. 543), en 3-chlorocymène et en thymol. Ces alcools, par élimination d'une molécule d'eau, ou bien leurs chlorures, par départ d'HCl, conduisent à deux tétrahydrocymènes différents :



Le menthène oxydé par $KMnO_4$ fournit 1. le menthèneglycol (p. 538) 2. un alcool cétonique, E_{13} 105° et 3. les acides gras que l'on obtient aussi à partir de la menthone (B. 27, 1636).

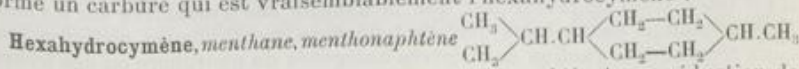
Le carvomenthène fournit, dans les mêmes conditions 1. une cétone aldéhyde $C_{10}H_{18}O_2$, E_9 vers 120°; 2. un acide cétonique $C_{10}H_{18}O_3$, E_9 vers 175° et 3. de l'acide β -isopropylglutarique (B. 40, 2959).



D. O, 831; on l'obtient par déshydratation du produit de condensation de la 1,4-méthylcyclohexanone avec l'éther bromisobutyrique en présence de zinc et distillation de l'acide non saturé qui prend ainsi naissance. Nitroschlorure, F. 102°. Sous l'influence de SO_2H_2 étendu à l'ébullition, il se transpose en *i*-menthomenthène (v. plus haut) (A. 360, 70). Les menthènes correspondants de la série *o*- et *m*- peuvent être préparés par le même procédé (A. 360, 75).

$\Delta^{8(9)}$ -Menthène $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$, E_{11} 54°; on l'obtient par réduction du chlorure d'isopulégol (p. 527) à l'aide de Na et d'alcool. Il s'oxyde en hexahydro-*p*-acétyltoluène et acide hexahydro-*p*-toluique (B. 39, 2582).

Par réduction du menthol à l'aide d'acide iodhydrique ou du chlorure de menthyle à l'aide de Na et d'alcool (B. 29, 317; J. pr. Ch. [2] 60, 258), il se forme un carbure qui est vraisemblablement l'hexahydrocymène :



E_1 169°, D. O, 8066. Les hexahydrocymènes que l'on obtient par réduction de l'hydrate de terpène (B. 23, R. 433), du terpinéol (C. 1905 II, 135) et du *d*-limonène (C. 1910 I, 349) ou à partir des huiles de résine (p. 482), sont identiques à ce carbure.

2. Alcools terpéniques monocycliques ou menthaniques.

1a). Alcools menthaniques monovalents, menthanols. Les alcools correspondant à l'hexahydrocymène sont les menthols.

Menthols secondaires. *l*-Menthol, 5-méthyl-2-isopropylhexahydrophénol, $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (v. p. 535) F. 44°, E. 212°; il

forme le principe constituant de l'essence de menthe poivrée extraite de *Mentha piperita* et de *Mentha arvensis* var. *piperascens*. Il prend naissance par réduction de la menthone (*J. pr. Ch.* [2] 55, 14) et s'oxyde par action de l'acide chromique en *l*-menthone (p. 543). Il se transforme par déshydratation en menthène (v. plus haut), et, par réduction, en hexahydrocymène (v. plus haut). KMnO_4 , l'oxyde en acide oxomenthylique

$\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$, E. 15 174° (*A.* 289, 362) et en acide

β -méthylapinique $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$, F. 89° (*B.* 27, 1818).

On obtient un mélange de deux menthols, F. 25° et 49°, par réduction du thymol à l'aide d'hydrogène en présence de nickel. Le premier de ces menthols fournit par dédoublement de l'éther acide phtalique correspondant, à l'aide de cinchonine ou de brucine, le *l*-menthol naturel (*C.* 1909 I, 1872).

Chlorure de menthyle $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl}$, E. 204°. Ether oxyde éthylique, E. 212°. Ether benzoïque, F. 54°. Le menthylxanthogénate de méthyle, F. 39°, se transforme par distillation sèche en menthène (*B.* 35, 2473). L'éther isovalérique, E. 126°, est utilisé sous le nom de *validol* comme agent prophylactique contre le mal de mer. L'oxyde de chlorométhyle et de menthyle $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OCH}_2\text{Cl}$, E. 161° que l'on obtient par action de l'acide chlorhydrique sur un mélange de menthol et de formaldéhyde, est utilisé sous le nom de *formane* comme antiseptique (*B.* 34, 813).

Tetrahydrocarvéol, *carvomenthol* $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, huile épaisse, E. 221°, isomère du menthol. Il prend naissance par réduction à l'aide de sodium en milieu éthéré humide de la tétrahydrocarvone, de la carvénone (p. 545) et de la carvotanacétone (p. 545). On obtient un mélange de carvomenthols racémiques par hydrogénation du carvacrol à l'aide de Ni et H (*C.* 1908 I, 733). Ses relations génétiques avec le carvacrol établissent sa constitution (p. 212).

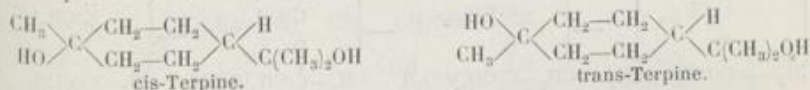
Menthols tertiaires. Ils se forment par action de l'oxyde d'argent humide sur les iodhydrates correspondants, produits de fixation de HI sur le menthène et le carvomenthène (v. plus haut) (*B.* 29, 1844; *J. pr. Ch.* [2] 60, 259); il est intéressant de remarquer que la fixation des hydracides sur les menthènes conduit aux mêmes dérivés halogénés menthyliques tertiaires que ceux résultant de l'action des dérivés halogénés du phosphore ou des hydracides sur le menthol et le tétrahydrocarvéol.

Menthol-4 tert. $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, E. 20 100°, odeur faible de menthe. Il prend également naissance par action de l'iode d'isopropylmagnésium sur la 1,4-méthylcyclohexanone (*C.* 1906 II, 342). Chauffé avec SO_3KH , il se transforme en $\Delta^{4(8)}$ -menthène (p. 535).

Carvomenthol tert. $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}\right\rangle\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$, E. 17, 96°-100°.

Menthanol-8 tert. $\text{CH}_3\text{CH}\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}\right\rangle\text{CH.C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, F. 36°, E. 207°, action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'éther hexahydro-p-toluïque (C. 1905 II, 239).

ib) **Alcools menthaniques bivalents.** — A ce groupe appartiennent les deux terpines, terpine-cis et terpine-trans, qui correspondent aux dérivés dihydrohalogénés des cis- et trans-dipentènes, avec lesquels elles possèdent des relations étroites; on leur attribue les formules suivantes (comp. B. 29, 5; C. 1897 II, 420):



qui concordent effectivement avec l'oxydation de l'hydrate de terpine en acide térébique (p. 537) ainsi qu'avec la formation de ces terpines à partir du linalol (p. 526). L'eucalyptol (v. plus loin) doit être envisagé comme l'oxyde correspondant à la cis-terpine.

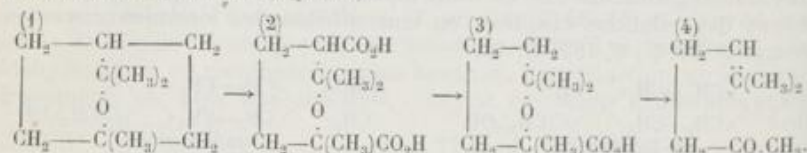
Terpene, cis-terpine $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2$, F. 104°, E. 258°; elle fixe très facilement de l'eau et se transforme en **hydrate de terpene** $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$, F. 117°, composé cristallisant avec une extrême facilité et d'où on peut la régénérer par action prolongée de la chaleur (100°). La terpene correspond au cis-dibromhydrate de dipentène (p. 530) à partir duquel on peut la préparer par action de la potasse caustique étendue ou de l'acétate d'argent en milieu acétique et saponification par la potasse alcoolique du diacétate formé. L'hydrate de terpene prend en outre naissance lorsqu'on abandonne au contact un mélange d'essence de térébenthine, d'acide nitrique étendu et d'alcool (A. 227, 284) ou par action des acides étendus sur le dipentène et le *d*-limonène. On l'obtient encore en soumettant à l'action prolongée de l'eau les dichlorhydrates de dipentène et de *d*-limonène, et enfin par action des acides étendus sur le terpinéol (p. 540) et l'eucalyptol (v. plus loin) ou sur les linalols et le géraniol (p. 526). On la prépare synthétiquement en faisant agir l'iodure de méthylmagnésium sur l'éther 1,4-cyclohexanonecarbonique (C. 1907 I, 1412).

Les hydracides réagissent sur l'hydrate de terpene en fournissant les dérivés cis- et trans-dihalogénés du dipentène. Les acides étendus à l'ébullition la transforment en terpinéols (B. 27, 443, 815), eucalyptol, dipentène, terpinène, terpinolène.

trans-Terpene $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2$, F. 156-158°, E. 263-265°; elle prend naissance à partir du dibromhydrate de trans-dipentène (v. cis-terpine) qu'elle régénère exclusivement par action de l'acide bromhydrique. Elle ne fournit pas d'hydrate.

Eucalyptol, cineol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, E. 176°, D_{16}^0 0,929, n_D^{20} 1,4559, liquide à odeur camphrée; c'est un anhydride de glycol correspondant à la cis-terpine; on le rencontre dans un grand nombre d'huiles essentielles, dans *Oleum cinæ*, dans l'essence anthelmintique de *Artemisia cina*, dans les essences de cajepul, d'eucalyptus, de romarin, de sauge, etc... L'acide chlorhydrique précipite, de la solution d'eucalyptol dans l'éther de pétrole, un produit d'addition instable

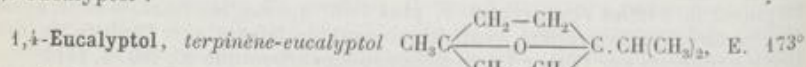
$C_{10}H_{18}O.HCl$ (?) que l'eau dédouble en ses composants et qui est utilisé à la séparation de l'eucalyptol. L'eucalyptol se combine également à l'acide phosphorique, à la résorcine, aux acides ferro- et ferricyanhydriques, etc... en fournissant des combinaisons analogues à de véritables sels (B. 34, 2689; C. 1907 II, 240). En solution acétique, les hydracides transforment l'eucalyptol en dérivés dihydrohalogénés du dipentène; à basse température, HBr fournit le cis-dibromhydrate de dipentène (p. 530), P_2S_5 transforme l'eucalyptol en cymène, $KMnO_4$ l'oxyde en acide cinéolique (2) qui, chauffé avec de l'eau à 160-165°, fournit de l'acide cinénique (3) ou, par distillation de son anhydride, de la méthylhepténone (4) (p. 527):



Acide cinéolique $C_{10}H_{18}O_3$, F. 197° (décomp.); anhydride, F. 78°, E. 157°; il fournit par action de SO_3H_2 concentré à chaud de l'acide 1,3-diméthylbenzoïque (B. 39, 4083). **Acide cinénique** $C_9H_{16}O_3$, F. 84°; on l'obtient synthétiquement par fixation d'HCN sur l'hydrate de la méthylhepténone et saponification du nitrile formé. Sous l'influence de SO_3H_2 concentré, il s'isomérise par migration d'un groupement méthyle en acide δ -acétyl- $\alpha\alpha$ -diméthylvalérique (B. 33, 1129; 34, 2191; 41, 1278).

Aux dérivés dihalogénés du terpinène correspond la terpinène-terpine de même que la terpine correspond aux dérivés dihalogénés du dipentène:

Terpinène-terpine $CH_3(OH)C \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} C(OH).CH(CH_3)_2$, F. 138°, E. 250°; elle se sublime sous l'action de la chaleur. On l'obtient par action de la potasse caustique étendue sur le dichlorhydrate de terpinène qu'elle régénère inversement par action du mélange acide acétique-acide chlorhydrique. On l'obtient, en outre, par action de l'acide sulfurique étendu sur le sabinène, le thuyène et les terpinénols (A. 356, 200). Elle se déshydrate par action de l'acide oxalique à chaud en fournissant un mélange de terpinénol-4 et de 1,4-eucalyptol:



(v. ci-dessus). Traité par HBr, il fournit le dibromhydrate de terpinène (A. 356, 204).

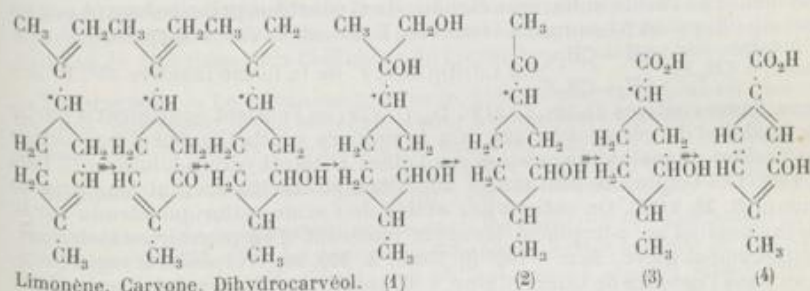
Sylvéterpine, combinaison de la série du m-cymène correspondant à la terpine, v. p. 537 et C. 1907 I, 1408.

Menthène-glycol $C_{10}H_{18}(OH)_2$, F. 77°, E. 130°, oxydation permanganique du menthène (B. 27, 1636). On obtient, à côté d'isopulégol (p. 527), un 3,8-menthène-glycol isomère $C_{10}H_{18}(OH)_2$, F. 81°, E. 145°, par action de l'acide sulfurique étendu sur le citronellal (p. 527); il se transforme par déshydratation en isopulégol (C. 1897 II, 304).

2,8-Dioxyhexahydrocymène $C_{10}H_{18}[2,8](OH)_2$, forme α , F. 113°, forme β , F. 103°, on l'obtient par réduction de l'oxydihydrocarvone (p. 547) ou par agitation du dihydrocarvéol (p. 544) avec SO_3H_2 étendu. Par action de l'acide sulfurique 25 p. 100 à l'ébullition, il donne naissance à un oxyde isomère de l'eucalyptol, le dihydripinol $C_{10}H_{18}O$, E. 58°, qui se combine au ferri-cyanure de potassium en fournissant une combinaison cristallisée (B. 38, 1719).

lc) Alcools menthaniques trivalents. — Ces alcools prennent naissance par oxydation permanganique des alcools menthéniques.

1. 2,8,9-Trioxyhexahydrocymène $C_{10}H_{17}[2,8,9](OH)_3(1)$, liquide sirupeux; il s'obtient à partir du dihydrocarvéol (v. plus loin) et fournit par action de l'acide sulfurique étendu, un oxyde indifférent, non saturé $C_{10}H_{16}O$, E_{20} 95° (constit. v. B. 36, 765); l'acide chromique l'oxyde en une cétone alcool: le 5-acétylhexahydro-o-crésol, F. 58° (2), qui s'oxyde ultérieurement à son tour en acide hexahydro-m-oxy-p-toluique, F. 153° (3). La constitution de ce dernier acide résulte de sa transformation par action du brome en acide m-oxy-p-toluique, F. 203° (4). Ces résultats ont conduit aux formules de structure suivantes (B. 28, 2141):



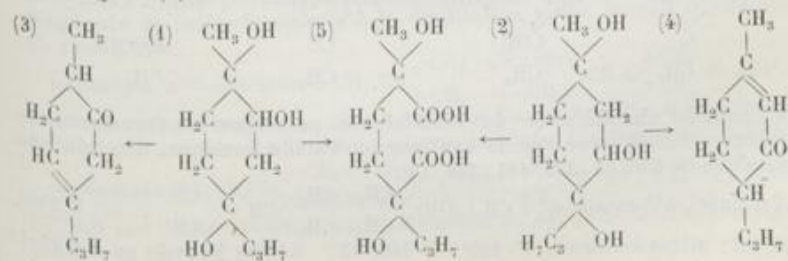
2. 1,2,8-Trioxyhexahydrocymène, dioxyterpinéol $C_{10}H_{17}(OH)_3$, F. 122°; il prend naissance à partir de l' α -terpinéol F. 35° (v. plus loin) et se transforme par action de l'acide sulfurique étendu en carvénone (p. 545) (A. 277, 122).

3. 1,8,9-Trioxyhexahydrocymène $C_{10}H_{17}[1,8,9](OH)_3$, F. 118°, à partir du β -terpinéol (p. 540).

4. 1,4,8-Trioxyhexahydrocymène $C_{10}H_{17}[1,4,8](OH)_3 + H_2O$, F. 110-112° (anhydre), E_{20} 200°, à partir du $\Delta^{4,5}(OH)[1]$ -terpinéol (B. 28, 2296).

5. 1,2,4-Trioxyhexahydrocymène (1) $C_{10}H_{17}[1,2,4](OH)_3 + H_2O$, F. 117° anhydre, F. 129° et :

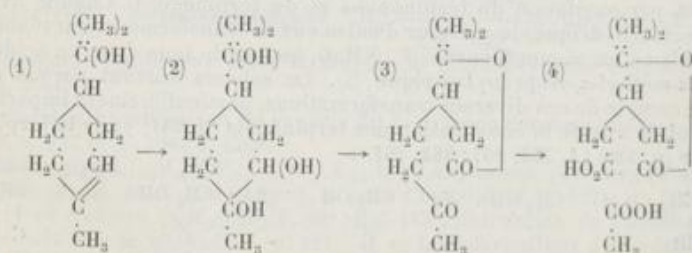
6. 1,3,4-Trioxyhexahydrocymène (2) $C_{10}H_{17}[1,3,4](OH)_3$, F. 121°; ces alcools se forment par oxydation du terpinéol-4 et du terpinéol-1. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, le premier d'entre eux se transforme en carvénone (3), le deuxième en Δ^4 -menthénone (4). $KMnO_4$ les oxyde tous deux en acide α, α -dioxy- α -méthyl- α -isopropyladipique (5). Le schéma suivant permet de se rendre compte de ces diverses transformations, particulièrement importantes au point de vue de la constitution des terpinénols (p. 541) et de la terpinène-terpine (p. 538) (A. 356, 207; 362, 261):



Id) Alcools menthaniques tétravalents. — On les obtient par oxydation permanganique d'un certain nombre de terpènes : 1. Limonétrite $C_{10}H_{16}(OH)_2$, F. 192°, à partir du *d*-limonène (B. 23, 2315; 28, 2149); 2. érythrite du terpinolène, F. 150° (anhydre) (A. 368, 10); 3. l'érythrite obtenue à partir du terpinène γ , F. 237°, fournit lorsqu'on la chauffe avec SO_2H_2 étendu, un mélange de carvacrol et de thymol (A. 362, 298; C. 1909 II, 2159).

II. Alcools menthéniques, menthénols $C_{10}H_{17}.OH$; ils conduisent par oxydation permanganique à des alcools trivalents (v. plus haut).

Terpinéols : Le terpinéol liquide du commerce, utilisé dans l'industrie des parfums, s'obtient à partir de l'hydrate de terpine par départ de 2 H_2O sous l'influence de l'acide sulfurique étendu; il est constitué principalement par un mélange des α - et β -terpinéols isomères, F. 35° et F. 32°. α -Terpinéol, Δ^1 -menthénol-8 $CH_3.C \begin{matrix} \text{CH}-CH_2 \\ \text{CH}_2-CH_2 \end{matrix} CH.C(OH)(CH_3)_2$, F. de la forme inactive 35°, F. des deux formes actives 37-38°, E. 219°, D_{12}^0 , 0,939; on l'obtient également à partir du linalol et du géraniol (p. 526). On le prépare synthétiquement par action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'éther Δ^1 -tétrahydro-*p*-toluïque (C. 1909 I, 170). Les terpinéols sont tantôt actifs tantôt inactifs suivant leur origine. Le terpinéol α est actif, le terpinéol β est inactif. On obtient par action de l'acide sulfurique étendu sur le méthylpinol un α -terpinéol lévogyre jouissant d'un pouvoir rotatoire particulièrement élevé : $\alpha_D = -106^\circ$ (p. 559 et A. 360, 88). Terpinéol lévogyre contenu dans l'essence de térébenthine, v. C. 1889 I, 1241. Le terpinéol se combine intégralement au chlorure de nitrosyle. Par élimination d'HCl, le nitroschlorure formé fournit une oxyoxime, F. 134°, qui, sous l'influence des acides étendus à l'ébullition, se transforme en carvacrol et carvone (B. 29, R. 587). On déduit de là que la structure de la chaîne carbonée du terpinéol est analogue à celle de la carvone. Le nitroschlorure de terpinéol possède une constitution qui correspond à celle du nitroschlorure de limonène (p. 529) (v. B. 29, 9). Par oxydation permanganique, le terpinéol (1) se transforme en trioxyhexahydrocymène, F. 121° (2) que l'acide chromique oxyde lui-même en une cétoactone, la méthylcétone homoterpénique $C_{10}H_{16}O_3$ (3); enfin, cette cétone se dédouble elle-même par oxydation permanganique en acide acétique et acide terpénique (4) (p. 557) (B. 28, 1773, 1779) :



Le terpinéol chauffé avec du bisulfate de potassium se transforme en dipentène; chauffé avec l'acide oxalique ou l'acide formique, il conduit au terpinolène (p. 530) (A. 275, 104; 368, 10).

β -Terpinéol, Δ^8 -menthénol-1 $CH_3.C(OH) \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} CH.C \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, F. 32°, E. 210°, D_{12}^0 , 0,923; nitroschlorure, F. 103° (A. 345, 127). $KMnO_4$, l'oxyde en 1,8,9-tri-

oxyhexahydrocymène (p. 538) qui conduit à son tour, par oxydation chromique, au 4-acétyl-1,4-méthylcyclohexanol; ce dernier alcool peut lui-même se transformer en tétrahydro-p-acétyltoluène (p. 504), p-acétyltoluène et acide p-toluique (B. 35, 2447; A. 324, 79). Synthèse du β -terpinéol, v. C. 1904 II, 330.

γ -Terpinéol, Δ^{10} -menthénol-1 $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}\right\rangle\text{C}=\text{C}\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}\right\rangle$, F. 69°. L'acé-

tate correspondant s'obtient par réduction à l'aide de poudre de zinc et d'acide acétique du tribromoterpène, ou tribromure de tétrahydrodipentène (p. 530). Le mélange acide acétique-acide chlorhydrique transforme ce terpinéol en un mélange de chlorhydrates de dipentène et de terpinène (A. 350, 160); NOCl fournit avec le γ -terpinéol, comme avec le tétraméthyléthylène, un nitroschlorure bleu et on déduit de là que le γ -terpinéol renferme vraisemblablement une double liaison tertiaire. En outre, son groupement hydroxyle doit se trouver dans une position telle que la formation du dibromhydrate de dipentène sous l'influence de l'acide bromhydrique soit possible.

Terpinénols. — La terpinène-terpine (p. 538), comme la terpine elle-même, conduit, par départ d'une molécule d'eau, à des alcools non saturés que l'on désigne sous le nom de terpinénols (A. 356, 206; 362, 261).

Terpinéol-4, Δ^1 -menthénol-4 $\text{CH}_3\text{C}\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}\right\rangle\text{C}(\text{OH})\text{CH}\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}\right\rangle$, E. 212°; on le rencontre sous sa modification droite dans les essences de cardamome et de marjolaine (A. 350, 168). Le *d*-terpinéol-4 se forme lorsqu'on agite du sabinène et du thuyène avec SO_2H_2 étendu: on obtient comme produit intermédiaire l'hydrate de sabinène (p. 550) qui se transforme facilement dans ces conditions en terpinéol-4. L'*i*-terpinéol-4 s'obtient par action de la potasse étendue sur le dichlorhydrate de terpinène et par action d'une solution aqueuse d'acide oxalique sur la terpinène-terpine. Les hydracides en solution acétique le transforment en dihalohydrates du terpinène, SO_2H_2 étendu en terpinène-terpine. Par oxydation permanganique, il conduit au 1,2,4-trioxyhexahydrocymène (p. 539).

Terpinéol-1, Δ^2 -menthénol-1 $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}\right\rangle\text{C}\text{CH}\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}\right\rangle$, E. 209°, contenu dans les premières portions du terpinéol du commerce. On le prépare synthétiquement par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la Δ^2 -isopropylcyclohexénone (p. 498). Il conduit par oxydation au 1,3,4-trioxyhexahydrocymène (p. 539).

Dihydrocarvéol, Δ^{10} -menthénol-2 $\text{CH}_3\text{CH}\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}\right\rangle\text{CH}\text{C}\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array}\right\rangle$, E. 224°, $D_{15} 0,937$, $n_D 1,48168$, optiquement actif; il possède une odeur agréable rappelant celle des terpinéols et a été décelé dans l'essence de cumin (C. 1905 I, 1470); on l'obtient par réduction de la carvone (p. 547); le dihydrocarvéolxanthogénate de méthyle soumis à la distillation sèche fournit du *d*-limonène (C. 1908 I, 1180).

Isopulégol, Δ^{10} -menthénol-3 $\text{CH}_3\text{CH}\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}\right\rangle\text{CH}\text{C}\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}\right\rangle$, E. 91°; il se forme par isomérisation du citronellal sous l'influence des acides (p. 527) et conduit par oxydation à la cétone correspondante, l'isopulégone (p. 546).

Δ^2 -Menthénol-8 $\text{CH}_3\text{CH}\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}\right\rangle\text{C}\text{C}(\text{OH})\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}\right\rangle$, F. 39°, E. 97°, action de CH_3MgI sur l'éther Δ^2 -tétrahydro-p-toluique ou sur le Δ^2 -tétrahydro-p-acétyltoluène (C. 1910 II, 80).

Δ^2 -Menthénol-1 $\text{CH}_3(\text{OH})\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$, E. 10 92°, action de CH_3MgI sur la Δ^2 -isopropylcyclohexénone-4. Il se déshydrate facilement en donnant naissance à l' α -phellandrène (p. 532 et A. 359, 283).

III. Alcools menthadiéniques, menthadiénols. — Ether oxyde méthylique du carvéol $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OCH}_3$, E. 208-212°, D. 0.9065, $n_D = 1,47586$ (18°); il constitue l'éther oxyde méthylique d'un alcool menthadiénique; on l'obtient par action du sodium sur une solution de tétrabromure de limonène dans l'alcool méthylique. L'acide chromique l'oxyde en carvone inactive (A. 281, 140).

3. Bases terpéniques monocycliques ou menthaniques.

Bases menthaniques. — Elles prennent naissance par réduction, à l'aide de sodium et d'alcool, des oximes des cétones menthaniques ou lorsqu'on chauffe les cétones correspondantes avec le formiate d'ammonium.

d-Menthylamine et *l*-menthylamine $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2) \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CHC}_3\text{H}_7$, E. 205°, odeur désagréable; elles fixent CO_2 de l'atmosphère. Ces bases et leurs dérivés possèdent des pouvoirs rotatoires de signes contraires, mais inégaux (A. 276, 299). On les sépare à l'aide de leurs dérivés formylés que l'on prépare en faisant agir le formiate d'ammonium sur la menthone. *d*-Formylmenthylamine, F. 117°, peu soluble; *l*-formylmenthylamine, F. 102°. La *l*-menthylamine s'obtient également à partir de la *l*-menthoxime. L'acide nitreux transforme intégralement la *l*-menthylamine en *l*-menthol (p. 536), tandis que, dans les mêmes conditions, la *d*-menthylamine fournit presque uniquement du menthène (déductions au point de vue de la configuration, v. A. 300, 278; 353, 323). Par action de Ag_2O sur les dérivés bromylés des menthylamines, la *l*-menthylamine fournit la *l*-menthylhydrazine $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NHNH}_2$, E. 241°, tandis que la *d*-menthylamine conduit à la menthazine $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N:N:C}_{10}\text{H}_{18}$, F. 51° (C. 1900 1, 654); la *l*-menthylhydrazine convient particulièrement au dédoublement des aldéhydes et des cétones racémiques (B. 36, 1192). *l*-Menthylcarbimide $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N:CO}$, E. 110°, condensation de la *l*-menthylamine avec l'éther chlorocarbonique et distillation en présence de P_2O_5 de l'éther menthylcarbamique formé. On peut l'employer au dédoublement des alcools racémiques (C. 1904 II, 332).

Tétrahydrocarvylamine, carvomenthylamine

$\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, E. 212° (A. 277, 137; C. 1908 I, 733).

Tert.-menthylamine $\text{CH}_3\cdot\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ et tert.-carvomenthylamine $\text{CH}_3\cdot(\text{NH}_2)\cdot\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$; on les obtient respectivement par action du cyanate d'argent sur le bromhydrate de menthène et sur le bromhydrate de carvomenthène et saponification consécutive (B. 26, 2270, 2562).

2,4-Diaminomenthane $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{NH}_2)_2$, E. 121°, à partir de la carvénone-oxime (B. 41, 2528).

Bases menthéniques. — On les obtient par réduction des oximes des cétones menthéniques. Carvénylamine $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NH}_2$, E. 10 86-89°, action de l'amalgame d'aluminium sur la carvénone-oxime. Son chlorhydrate se dédouble par distillation en donnant naissance à l' α -terpinène (B. 41, 2524).

Dihydrocarvylamine $C_{10}H_{17}NH_2$, E. 249°, D_{20} 0,889, $n_D = 1,48294$, optiquement actif, à partir de la carvone-oxime $C_{10}H_{15}NOH$. Son chlorhydrate se décompose à 200°, par migration simultanée de la double liaison, en terpinène et cymène (A. 368, 43). **Pulégone-amine** (A. 262, 43; B. 29, R. 473).

Les nitrolamines s'obtiennent par action des bases primaires et secondaires sur les nitroschlorures de terpènes, par exemple des limonènes.

4. Cétones terpéniques monocycliques ou menthaniques.

Un certain nombre de cétones appartenant à ce groupe se rencontrent à l'état libre dans le règne végétal; elles prennent naissance, d'autre part, par oxydation des alcools secondaires correspondants et s'oxydent à leur tour en fournissant un mélange d'acides cycliques et acycliques, produits de dédoublement dont la constitution permet de se rendre compte, jusqu'à un certain point, de la constitution des cétones cycliques elles-mêmes et de leurs dérivés. Les cétones cycliques, comme les autres cétones, peuvent être caractérisées par leurs oximes et leurs semicarbazones, dérivés en général peu solubles.

a) Cétones menthaniques, menthanones, cétohexahydro-p-cymènes $C_{10}H_{18}O$.

Menthone $CH_3\dot{C}H \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} CH \cdot CH(CH_3)_2$, E. 208°; la menthone possède avec le menthol les mêmes relations que le camphre avec le bornéol (p. 566); on la rencontre dans les essences de menthe japonaise, américaine et russe à côté de menthol, des éthers du menthol, du menthène et du limonène. La menthone existe sous deux modifications actives. La *l*-menthone, D_{20} 0, 896, $[\alpha]_D - 28^\circ$, s'obtient par oxydation du menthol à l'aide de bichromate de potassium et d'acide sulfurique à une température ne dépassant pas 50° (A. 250, 322). L'acide sulfurique concentré à froid isomérisé la *l*-menthone en *d*-menthone, $[\alpha]_D + 93,2^\circ$ (B. 42, 846). L'essence américaine de menthe pouliot de *Hedeoma pulegioides* (C. 1907 II, 242) contient une *d*-menthone $[\alpha]_D + 43,66^\circ$. La *i*-menthone s'obtient synthétiquement par cyclisation acétylacétique (p. 5) de l'éther β -méthylpimélique, introduction du groupement isopropyle et saponification consecutive de l'éther formé (B. 34, 3793). La 1,3-méthylcyclohexanone active qui prend naissance dans le dédoublement de la pulégone (p. 546) fournit, lorsqu'on la soumet à l'action de l'iodure d'isopropyle en présence d'amidure de sodium, une menthone optiquement active (v. p. 494 et C. 1905 I, 605; autres synthèses de la menthone, v. A. 342, 306; 357, 209; comp. également la formation de menthone à partir du *l*-rhodinal, p. 527).

La constitution de la menthone (v. p. 527) a été établie, en dehors de sa synthèse, par les réactions suivantes: 1. transformation en 3-chlorocymène: PCl_5 transforme la menthone en dichlorohexahydrocymène qui perd HCl en donnant naissance au tétrahydrochlorocymène; ce dérivé, déshydrogéné par le brome et la quinoléine, conduit finalement au 3-chlorocymène (B. 29, 314); 2. la **dibromomenthone** $C_{10}H_{16}Br_2O$, F. 80°, obtenue par bromuration directe de la menthone en milieu chloroformique, perd 2 HBr en se transformant en thymol (B. 29, 418).

La *l*-menthone réduite par le sodium fournit le *l*-menthol; elle se combine au formiate d'ammonium en donnant naissance à la *menthylamine* (p. 542). KMnO_4 , l'oxyde en *acide cétomenthylique* $\text{CH}_3\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ et *acide β -méthyladipique*; l'acide de Caro la transforme en ε -lactone de l'*acide oxydiméthylactylique* $\text{CH}_3\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO}-\text{O} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ (B. 27, 1820; 32, 3621; 33, 860); l'acide nitrique étendu la transforme en nitromenthone qui peut être réduite en aminomenthone (C. 1898 II, 304). Par action du nitrite d'amyle et de l'acide chlorhydrique, la menthone fournit la nitrosomenthone et l'**acide menthoxamique**, F. 98°, oxime de l'acide oxomenthylique (B. 29, 27). Par exposition à la lumière d'une solution hydroalcoolique de menthone, on obtient par rupture de la chaîne fermée, l'*acide décylique* $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$ et un aldéhyde $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ qui est peut-être identique au menthocitronellal (p. 527) obtenu par transformation de la menthone-oxime (v. plus loin) (B. 40, 2419).

La menthone se condense avec le formiate d'amyle en présence de Na en donnant naissance à l'**oxyméthylèmenthone**, E. 121°. La **benzylidèmenthone**, F. 51° et 47°, E. 12 189°, se réduit en benzylmenthol, E. 180° qui, par oxydation, conduit lui-même à la benzylmenthone, E. 175-178° (B. 37, 232). Par action du sodium et de CO_2 en solution étherée, la menthone donne naissance aux acides menthone-mono- et -dicarbonique (C. 1897 II, 759).

***l*-Menthone-oxime**, F. 61°, E. 250°, $[\alpha]_D -42^\circ$; elle s'isomérisé par action de PCl_5 en milieu chloroformique, ou sous l'influence de l'anhydride acétique ou de l'acide sulfurique concentré, en *l*-menthone-isoxime, ε -lactame d'un *acide ε -aminométhylisopropylcaproïque*, F. 119°, E. 295°, $[\alpha]_D = -52,25^\circ$. Ces deux dérivés se transforment par action de P_2O_5 en **menthonitrile** $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{CN}$, E. 225°, qui conduit, par saponification, à l'**acide menthonénique** $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{CO}_2\text{H}$; ce dernier acide possède une constitution analogue à celle de l'acide citronellique (p. 528), sans toutefois lui être identique. La menthonylamine qui prend naissance par réduction du menthonitrile fournit avec l'acide nitreux un menthocitronellol (v. plus haut) très voisin du citronellol (p. 526) (A. 296, 120).

Tétrahydrocarvone $\text{CH}_3\text{CH} \begin{matrix} \text{CO}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, E. 223°, $D_{20} 0,904$, $n_D = 1,45539$; on l'obtient par oxydation du tétrahydrocarvéol (p. 536) ainsi que par réduction de la carone (p. 532) sous l'influence du sodium en milieu étheré humide. Dérivé benzylidénique, F. 175° (A. 305, 266). L'oxime, F. 104°, s'isomérisé comme la menthoxime sous l'influence de l'acide sulfurique en fournissant l' ε -lactame de l'*acide β -isopropyl- ε -aminoheptylique* (A. 323, 323). Semicarbazone, F. 174° (A. 277, 133; 286, 107; B. 26, 822). Par oxydation permanganique ou sous l'influence du nitrite d'amyle et de l'acide chlorhydrique, la tétrahydrocarvone se dédouble, de la même manière que la menthone, avec formation d'un acide isomère de l'acide cétomenthylique (v. plus haut): l'*acide β -isopropyl- δ -acétylvalérique* $\text{CH}_3\text{CO} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}\text{C}_3\text{H}_7$. Par oxydation énergique, elle fournit de l'acide isopropylsuccinique (B. 29, 27). L'acide de Caro (v. plus haut) la transforme en ε -lactone de l'acide oxyisopropylheptylique (B. 32, 3629).

b) **Cétones menthéniques, menthénones** $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. — On rencontre quelques termes à l'état naturel et les autres prennent naissance par oxydation des alcools correspondants. Ils renferment une double liaison.

Δ^3 -Menthène-5-one $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{CC}_3\text{H}_7$, E. 213°, D_{20} 0,918, $n_D = 1,4720$; son oxime, le *nitrosomenthène*, s'obtient à partir du nitrosochlorure de menthène (p. 535) par départ d'HCl (A. 305, 272; 362, 275).

Δ^1 -Menthène-3-one $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}-\text{CO} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CHC}_3\text{H}_7$, E. 236°, semicarbazone, F. 225°, contenue dans l'essence de menthe japonaise. Elle s'obtient à côté de cymène en faisant agir l'acide chlorhydrique à chaud sur le 1,3,4-trioxyhexahydrocymène (p. 539) (A. 362, 271).

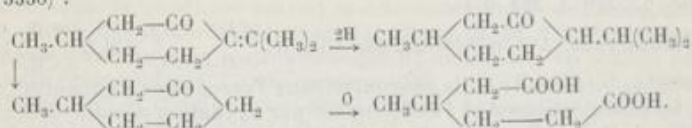
Dihydrocarvone, Δ^8 (9)-menthène-2-one $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array}$, E. 221°, D_{10} 0,928, $n_D = 1,47174$; on la rencontre dans l'essence de kummel (C. 1905 1, 1470); les modifications *d* et *l* s'obtiennent par oxydation des dihydrocarvéols correspondants ou directement par réduction des carvones à l'aide de poudre de zinc et de potasse alcoolique (A. 279, 377). Dérivé benzylidénique, E. 187-190° (A. 305, 268). Les oximes, F. 88°, se combinent molécule à molécule pour donner naissance à la [*d* + *l*]-oxime, F. 115°. Par ébullition en présence de perchlorure de fer, la dihydrocarvone se transforme en carvacrol, v. carvénone et carone. La dihydrocarvone, soumise à l'action oxydante successive du permanganate de potassium et de l'acide chromique, se transforme en 2,5-méthylacétylecyclohexanone (v. p. 504 et B. 28, 2147, 2704).

Dédoublément de la dihydrocarvone à la lumière, v. B. 41, 1928.

Carvénone, *carvéol*, Δ^3 -menthène-2-one $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{CO}-\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{C} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array}$, E. 232°, D 0,927, $n_D = 1,4822$; on les obtient, à côté de cymène, en chauffant les 1,2,8- et 1,2,4-trioxyhexahydrocymènes (p. 539) avec l'acide sulfurique étendu, par isomérisation de la dihydrocarvone et de la carone (p. 532) sous l'influence des acides minéraux ou de l'acide formique, par action de l'acide sulfurique sur le camphre ou de préférence sur le dichlorocamphane (p. 572) ainsi que par réduction du nitrosite d' α -terpinène (p. 531) à l'aide de zinc et d'acide acétique (J. pr. Ch. [2] 60, 261; A. 314, 369). Oxime, F. 91°. Hydroxylamino-oxime, F. 163° (B. 31, 2896). Semicarbazone, F. 202°. La carvénone se rapproche, à beaucoup de points de vue, de la carvotanacétone (v. plus loin). Par ébullition en présence de FeCl_3 , la carvénone s'oxyde en carvacrol (p. 212); chauffée avec P_2O_5 , elle conduit au cymène tandis que le permanganate de potassium la dégrade en acide α -methylglutarique (A. 314, 380). PCl_5 la transforme en monochlorocarvénène $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$, E. 95-98°, que le sodium et l'alcool réduisent en α -terpinène (p. 531) (B. 41, 4477).

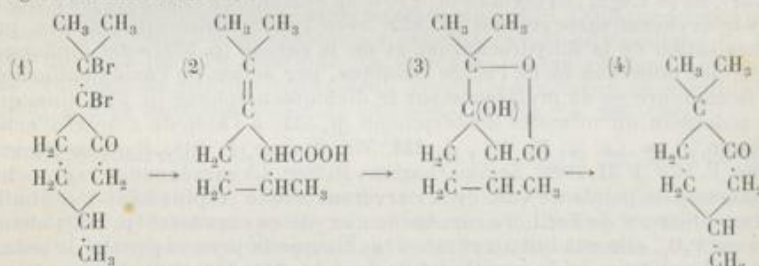
Carvotanacétone, Δ^1 -menthène-6-one $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array}$, E. 228°, D_{21} 0,938, $n_D = 1,47926$; on l'obtient sous sa modification inactive par action de la chaleur (280°) sur la thuyone (tanacétone) (p. 550). Oxime, F. 92°. Semicarbazone, F. 177° (B. 28, 1959). Les carvotanacétones dextrogyre et lévogyre, $[\alpha]_D \pm 19,2^\circ$, s'obtiennent par réduction ménagée du nitrite d' α -phellandréne (A. 336, 39). Oxime, F. 72°. Semicarbazone, F. 173°. On obtient, en outre, une carvotanacétone dextrogyre par réduction du bromhydrate de carvone à l'aide de poudre de zinc et d'alcool méthylique (B. 34, 1924). Elle fixe H_2S en fournissant d'une manière analogue à la carvone (p. 547) une combinaison $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O})_2\text{H}_2\text{S}$, F. 220°. Par oxydation permanganique, elle se dédouble en un mélange d'acides pyruvique et isopropylsuccinique (B. 33, 2457). PCl_5 la transforme en monochlorophellandréne $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$, E. 108°, que la poudre de zinc et l'alcool méthylique réduisent en α -phellandréne (B. 38, 1832).

Pulégone, $\Delta^{4(8)}$ -menthène-3-one $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E. 221°, D 0,936, $n_D = 1,4846$, contenue dans les essences de *Mentha pulegium* et *Hedeoma pulegioides*; elle se trouve dans le commerce sous le nom d'essence de menthe poulliot. La pulégone fixe de l'hydrogène en se transformant en menthone; elle s'oxyde en acide β -méthyladipique et acétone et, chauffée sous pression avec de l'acide formique ou de l'eau, se dédouble avec formation de 3-méthylcyclohexanone qui s'oxyde elle-même en acide β -méthyladipique (A. 289, 337; B. 32, 3338) :



En condensant, d'autre part, la méthylcyclohexanone avec l'acétone sous l'influence des alcalis, on obtient une pulégone isomère de position, E. 215° (A. 300, 267).

Lorsqu'on fait bouillir le dibromure de pulégone (1) avec une solution de méthylate de sodium, on obtient de l'acide pulégénique (2) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, vraisemblablement par transformation du noyau hexatomique en noyau pentatomique; par oxydation permanganique, l'acide pulégénique donne naissance à une oxylactone (3) qui chauffée avec de l'acide sulfurique (2:1) perd CO_2 et, par extension du noyau et migration atomique analogue à la transposition pina-colique, fournit la 3,6,6-triméthylcyclohexanone ou pulénone (4) (A. 329, 82; v. également A. 376, 154) :



L'acide pulégénique perd CO_2 en fournissant le pulégène C_9H_{16} , E. 139°, 0,794, carbure dont le nitroschlorure se transforme facilement en pulégénone $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, E. 190°, cétone très voisine de la camphorone (p. 580) (A. 327, 125).

La pulégone, comme toutes les cétones non saturées α,β se combine à l'éther malonique sodé (A. 345, 158, 188) et au cyanure de potassium (C. 1907 I, 721).

Benzylidénepulégone, E. 203° (A. 305, 267). L'hydroxylamine réagit sur la pulégone en présence des alcalis en conduisant, par migration de la double liaison, à l'isopulégone-oxime (v. ci-dessous). Dans des conditions différentes, on obtient, au contraire, des produits d'addition de l'hydroxylamine : pulégone-hydroxylamine $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}(\text{NHOH})$, F. 157°, qui s'oxyde en nitrosomenthone, F. 35° et se réduit en aminomenthone (B. 31, 1809; 32, 3365); de la même manière, le sodium et l'alcool réduisent la pulégone-hydroxylaminoxime $\text{C}_{10}\text{H}_{17}(\text{NHOH})(\text{NOH})$, F. 118°, en 3,8-diaminomenthane (B. 38, 146).

Isopulégone, $\Delta^{8(9)}$ -menthène-3-one $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{CHC} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, E. 11, 103°; on

l'obtient en chauffant son oxime, F. 120° (v. plus haut) avec l'acide oxalique (A. 365, 247), par action du nitrate de plomb basique sur le bromhydrate de pulégone ainsi que par oxydation de l'alcool correspondant, l'isopulégol, produit d'isomérisation du citronellal (p. 527). Elle renferme deux atomes de carbone asymétriques et, par suite, existe sous plusieurs modifications actives, isomères géométriques. L'eau de baryte l'isomérisent en pulégone (B. 32, 3357).

2-Oxy- Δ^1 -menthène-3-one $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{C(OH)-CO} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array}$, F. 84°, E. 110°;

elle est très vraisemblablement contenue dans le camphre de Bucco ou diosphénol, extrait des feuilles de Bucco (genus *Barosma*). Elle possède à la fois le caractère cétonique et le caractère phénolique. Le perchlorure de fer la colore en vert; elle fournit un acétate et un benzoate, se combine à l'isocyanate de phényle en fournissant une phényluréthane, F. 41°, à l'hydroxylamine en donnant une monoxime, F. 125°. Chauffée avec l'acide chlorhydrique concentré, elle conduit à un mélange de thymol et d'une petite quantité de carvacrol. L'ozone l'oxyde en acide α -isopropyl- γ -acétylbutyrique; l'alcool et le sodium la réduisent en 2,3-dioxyhexahydrocymène, que le permanganate de potassium oxyde en acide α -méthyl- α -isopropyladipique. On prépare synthétiquement le camphre de Bucco en oxydant par l'ozone l'oxyméthylénementhone (p. 544) (B. 39, 1158).

c) Cétones menthadiéniques, menthadiénones, *cétodihydro-p-cymènes* $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. — A ce groupe appartient la carvone autrefois désignée sous le nom de carvol et dont l'intérêt résulte de ses relations étroites avec son isomère, le carvacrol, et avec le limonène. La carvone, comme le limonène, existe sous trois modifications, les *d*-, *l*- et [*d+l*]-carvones.

d-Carvone $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{CH-CH}_2 \\ \text{CO-CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array}$, $[\alpha]_D = + 60^\circ$, E. 230°; on la rencontre dans les essences de kummel et d'aneth. La potasse caustique, l'acide phosphorique ou l'acide formique (B. 32, 1517) l'isomérisent en carvacrol (p. 212) et on en déduit que le groupement CO de la carvone se trouve, par rapport au groupement méthyle, dans la même position que le groupement oxhydryle du carvacrol, c'est-à-dire en position ortho. PCl_5 transforme la carvone en dichlorure cétonique $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_2$ qui, distillé en présence de quinoléine, fournit le 2-chlorocymène (B. 32, 2555). La carvone, suivant les conditions dans lesquelles on se place, se réduit en dihydrocarvéol (p. 539), dihydrocarvone (p. 545) ou dicarvéolone dimoléculaire $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O})_2$ (A. 305, 223; B. 32, 1323); elle se combine au formiate d'ammonium avec formation de dihydrocarvylamine (p. 543). KMnO_4 oxyde la carvone en acide *oxyterpénylique* $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$, qui se lactonise facilement en une dilactone $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$, F. 129° (B. 27, 3333; 28, 2148). Les carvones fixent l'hydrogène sulfuré, les acides chlorhydrique, bromhydrique et cyanhydrique et le brome (B. 28, R. 548; A. 305, 235; C. 1907 I, 568); dédoublement des tribromures de carvone en *carvéolides* $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$, v. A. 305, 245. Elle se combine au bisulfite de soude en fournissant le sel de sodium de l'acide carvone-dihydrodisulfonique (C. 1900 I, 1155). Agitée avec de l'acide sulfurique étendu, la carvone fixe une molécule d'eau en fournissant l'oxydihydrocarvone (hydrate de carvone) (B. 38, 1719; 39, 677).

La carvone se combine à l'éther acétylacétique en présence d'alcoolate de sodium en donnant naissance à un produit de condensation bicyclique (B. 36, 225).

l-Carvone, $[\alpha]_D = -60^\circ$, E. 230°, contenue dans les essences de menthe crépue et de kuromoji (B. 24, 81). On l'obtient à l'état pur par distillation avec la potasse caustique de son dérivé sulfuré, F. 211° (A. 305, 224).

d+l-Carvone, E. 230°; on l'obtient par mélange direct des *d*- et *l*-carvones ou par oxydation de l'éther oxyde méthylique du carvéol (p. 542). Formation à partir du terpinéol, v. B. 29, R. 587.

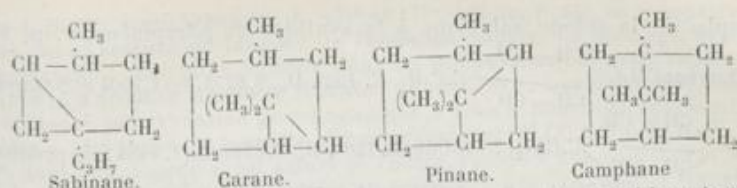
Les trois carvones se relient aux trois limonènes correspondants par l'intermédiaire de leurs trois carvoximes que l'on obtient non seulement par action de l'hydroxylamine sur les carvones, mais encore par action de la potasse alcoolique sur les nitroschlorures de limonènes: la *d*-carvone et la *l*-carvone correspondent respectivement aux *l*-limonène et *d*-limonène, le nitroschlorure de *l*-limonène conduit, en effet, à la *d*-carvoxime, le nitroschlorure de *d*-limonène à la *l*-carvoxime (p. 548).

d-Carvoxime, $[\alpha]_D = -39,71^\circ$, et *l*-carvoxime, $[\alpha]_D = -39,34^\circ$; elles fondent à 72°. *d+l* Carvoxime, F. 93°, à partir du nitroschlorure de dipentène (p. 530). L'acide sulfurique concentré isomérisé la carvoxime en *p*-aminothymol (v. p. 79: isomérisation de la β -phénylhydroxylamine en *p*-aminophénol; A. 279, 366). Hydroxylamino-carvoxime $C_{10}H_{16}(NOH).NHOH$, liquide sirupeux; elle donne naissance par oxydation à la dioxime d'une dicétone $C_{10}H_{14}O_2$, F. 185-187°, qui se forme à l'air à partir de la carvone par oxydation en présence de baryte et semble être la 1,4-méthylisopropényldihydroresorcine (B. 34, 2105).

C. Groupe des terpènes bicycliques.

Les terpènes appartenant à ce groupe se distinguent des terpènes monocycliques en ce qu'ils ne peuvent fixer que deux atomes ou groupements atomiques monovalents. Ils renferment donc deux chaînes cycliques carbonées. Ces terpènes bicycliques et leurs dérivés oxygénés se rattachent aux terpènes monocycliques et à leurs dérivés par de nombreuses réactions de passage; les uns et les autres possèdent d'ailleurs des relations identiques avec le *p*-cymène auquel ils peuvent donner naissance dans un grand nombre de cas.

Leurs dérivés dihydrogénés dérivent de l'hexahydrocymène par l'un des processus suivants: ou bien les atomes de carbone de la chaîne hexaméthylénique en position méta l'un par rapport à l'autre sont unis par une liaison diagonale, qui détermine la formation d'une chaîne double triméthylénique et pentaméthylénique: groupe du *sabinane* ou *tanacétane*, ou bien l'atome de carbone tertiaire du groupement isopropyle est uni à un deuxième atome de carbone de la chaîne hexaméthylénique. Suivant que cette liaison s'effectue en position ortho, méta ou para, les carbures fondamentaux qui en résultent appartiennent au groupe du *carane*, du *pinane* ou du *camphane*:



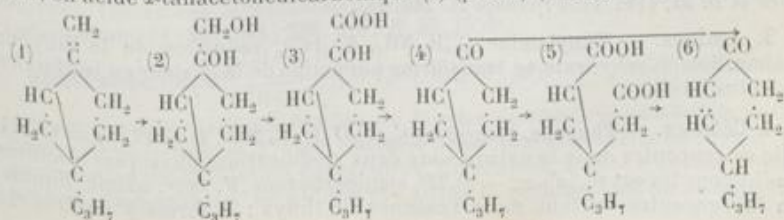
Tandis que ces liaisons de noyau ou de *pont* restent stables vis-à-vis des réactions d'addition et se distinguent ainsi des doubles liaisons ordinaires, elles s'ouvrent, au contraire, sous l'influence de la chaleur et surtout des agents d'hydratation, souvent avec la plus grande facilité, en donnant naissance à des dérivés terpéniques monocycliques.

1. Groupe du sabinane ou tanacétane.

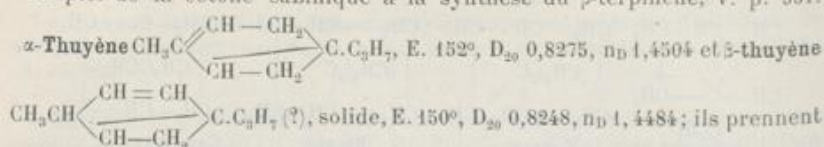
Les différents termes appartenant à ce groupe, dont le terme le plus important est la thuyone ou tanacétone, sont très voisins les uns des autres; ils renferment une chaîne triméthylénique soudée à une chaîne pentaméthylénique et se dédoublent par oxydation en acides triméthylénecarboniques.

1. Hydrocarbures. — A ce groupe appartiennent le sabinène et les deux thuyènes. Tous trois renferment le même squelette carboné et ne diffèrent entre eux que par la position de la double liaison; ils conduisent en effet, par réduction ménagée, au même carbure bicyclique saturé $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, le sabinane ou thuyane (C. 1911 I, 313).

Sabinène (1) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, E. 163-165°, D_{20} 0,842, n_D 1,4678; on le rencontre sous sa modification droite dans les huiles essentielles de sabine, de cardamome de Ceylan, de marjolaine (A. 357, 77) et de *Pilea* (B. 40, 2963). Il conduit par action de l'acide chlorhydrique rigoureusement sec sur sa solution sulfocarbonique au monochlorhydrate de terpinène et fournit, par action du mélange acide acétique-hydracide, les dihalohydrates correspondants du terpinène (p. 532). L'acide sulfurique étendu le transforme à froid en terpinéol-4 actif et terpinène-terpine, à chaud en α -terpinène. Par oxydation permanganique, le sabinène donne lieu aux mêmes réactions que la plupart des autres terpènes renfermant un groupement méthylénique uni par une double liaison semicyclique (comp. β -pinène et camphène). On obtient tout d'abord le sabinène-glycol (2), (F. 34°, qui s'oxyde ultérieurement en acide alcool α caractérisé par son sel de sodium peu soluble, l'acide sabinénique (3), F. 57°, et en cétone sabinique renfermant un atome de carbone de moins dans sa molécule (4), E. 212°. Cette dernière cétone, chauffée avec une solution aqueuse ou alcoolique d'acide sulfurique, se transforme facilement, par rupture de la chaîne triméthylénique, en Δ^2 -isopropylcyclohexénone (6) (p. 498), et, par dédoublement ultérieur, en acide α -tanacétonedicarbonique (5) (p. 331) (A. 359, 266; B. 35, 2043):

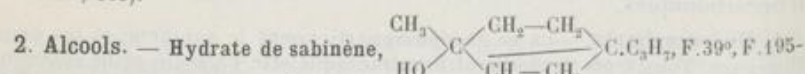


Emploi de la cétone sabinique à la synthèse du β -terpinène, v. p. 531.

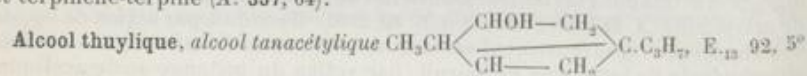


naissance par distillation du méthylxanthogénate de l'alcool thuylique (v. plus loin) ainsi que par méthylation énergique de la thuyamine et action de la chaleur sur la base ammonium quaternaire obtenue (B. 34, 2276; 37, 1481). L' α -thuyène conduit par oxydation permanganique à l'acide α -thuyacétonique (v. plus loin) et se combine à deux molécules d'hydracide en fournissant les dihalohydrates correspondants du terpinène. Par agitation avec l'acide sulfurique étendu, il se transforme, comme le sabinène, en terpinénol-4 actif et terpinène-terpine (A. 350, 166; 356, 204). L'isothuyène, E. 172-175°, D 0,840, n_D 1,476, est un isomère de ces deux carbures, et s'obtient par distillation sèche du chlorhydrate de thuyamine (A. 286, 99).

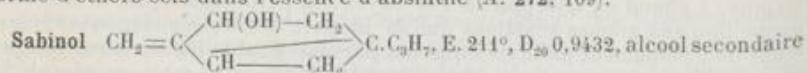
Sabinane, thuyane C₁₀H₁₈, E. 157°; on l'obtient par hydrogénation du sabinène et des α -et β -thuyènes par l'hydrogène en présence de noir de platine (C. 1911 I, 313).



201°; on l'obtient, à côté d' α -terpinène, par action d'iodure de méthylmagnésium sur la cétone sabinique (p. 549). Par action du mélange acide acétique-acide bromhydrique, il se transforme en dibromhydrate de terpinène et, par agitation avec l'acide sulfurique étendu, en terpinénol-4 optiquement actif et terpinène-terpine (A. 357, 64).



D 0,9249, n_D 1,4635; on l'obtient par réduction de la thuyone ou tanacétone qu'il régénère par oxydation. Il se rencontre soit à l'état libre, soit sous forme d'éthers sels dans l'essence d'absinthe (A. 272, 109).



non saturé, qui se rencontre sous forme d'éther acétique dans l'essence de sabine, *Oleum Sabinae*. Chauffé avec la poudre de zinc, il se transforme très rapidement en tanacétone; le sodium et l'alcool le réduisent en alcool tanacétylique, les agents de déshydratation le déshydratent en cymène. Par oxydation permanganique ménagée, il donne naissance à la **sabinylglycérine** C₁₀H₁₂(OH)₃, F. 153°, qui se déshydrate facilement en alcool cuminique; par oxydation énergique, il conduit à l'acide α -tanacétonedicarbonique (v. plus loin et B. 33, 1191, 1459; comp. A. 360, 98).

3. Amines. — Thuyamine C₁₀H₁₇NH₂, E. 195°, réduction de la thuyone-oxime. Son chlorhydrate se transforme par action de la chaleur en isothuyène (v. plus haut).

4. Cétones. — Thuyone, tanacétone C₁₀H₁₆O (1), E. 200°, D 0,917, n_D = 1,4511; elle se rencontre dans la nature sous deux modifications physiques isomères, l' α -thuyone lévogyre, [x]_D = -10,23°, semicarbazone, F. 186°; oxime, liquide; on la rencontre surtout dans l'essence de thuya; la forme β dextrogyre,

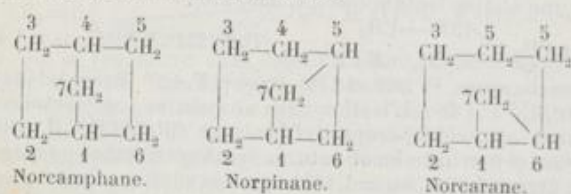
$C_{10}H_{17}OH$, E_{10} 90°, que l'oxydation chromique transforme en dihydro-ombellulone $C_{10}H_{16}O$, E_{10} 85°. Le dérivé benzylidénique de cette dernière cétone donne naissance, par oxydation permanganique, et de la même manière que la benzylidénéthuyone (v. plus haut), à l'acide *l*-homotanacétone-dicarbonique (B. 40, 5017; 41, 3988).

Groupe du carane, du pinane et du camphane.

Les composés appartenant à chacun de ces groupes renferment comme on l'a vu précédemment (p. 548) une chaîne hexaméthylénique dans laquelle deux des atomes de carbone en position *o*-, *m*- ou *p*- sont unis l'un à l'autre par une chaîne carbonée (*pont*). Seules les combinaisons qui renferment leur pont carboné entre les atomes de carbone *m*- et *p*- ont été jusqu'à présent caractérisées à l'état naturel. Au nombre des premières se range le *pinène*, l'un des carbures les plus répandus à l'état naturel, au nombre des dernières le *camphre*, le terme le plus important de ces différentes séries, la *fenchone*, cétone très voisine du camphre, ainsi que les carbures qui en dérivent, le *camphène* et le *fenchène*.

Les différents termes de ces séries se distinguent par la facilité avec laquelle ils donnent lieu à des transpositions intramoléculaires, en particulier sous l'influence des agents de condensation acides; ces transpositions sont fréquemment accompagnées d'une modification intégrale du système cyclique carboné, ce qui complique extraordinairement l'étude des relations qui unissent les produits de transformation et d'autre part l'établissement de leur constitution.

Nomenclature. — On a donné aux combinaisons les plus importantes de ces différents groupes des noms qui rappellent leur origine végétale (v. p. 524). Ce n'est que dans quelques cas particuliers que le besoin d'une nomenclature systématique se fait sentir: on prend alors comme base les carbures déméthylés, d'ailleurs jusqu'à présent purement hypothétiques, qui correspondent aux trois types fondamentaux de ces groupes (v. p. 548) et que l'on désigne sous les noms de *norcamphane*, *norpinane* et *norcarane* en numérotant leurs atomes de carbone de la manière suivante:

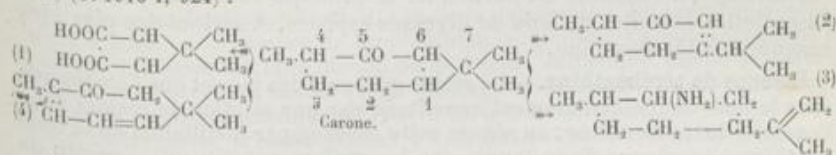


II. Groupe du carane.

Les combinaisons faisant partie de ce groupe ont une origine purement synthétique; elles se relient au groupe du sabinène et renferment une chaîne triméthylénique soudée à une chaîne hexaméthylénique. Les carbures correspondants ne sont pas connus.

Carane (formule v. plus loin), E_{16} 100°; elle se forme par action de la potasse

alcoolique sur le bromhydrate de dihydrocarvone. Elle est relativement stable vis-à-vis du permanganate de potassium qui l'attaque seulement à température du B.M. en l'oxydant en acide caronique ou acide 1,1-diméthyl-2,3-triméthylénédicarbonique (1) (p. 41). D'autre part, la chaîne triméthylénique de la carone peut s'ouvrir de 3 manières différentes. 1. Rupture entre C_6 et C_7 : la carone, chauffée vers 210° s'isomérisé en carvénone (2) (B. 32, 1222); l'acide bromhydrique la retransforme en bromhydrate de dihydrocarvone, l'acide sulfurique en oxytétrahydrocarvone. 2. Rupture entre C_1 et C_2 : la carylamine $C_{10}H_{17}NH_2$, amine stable vis-à-vis de $KMnO_4$, qui prend naissance par réduction de la carone-oxime, F. 78° , s'isomérisé sous l'influence de l'acide chlorhydrique en vestrylamine (3) dont le chlorhydrate donne naissance par action de la chaleur au carvestrène (B. 27, 3486). 3. Rupture entre C_1 et C_4 : la cyanocarone $C_{10}H_{16}(CN)O$, F. 55° , que l'on obtient par action de la potasse alcoolique sur le bromhydrate de cyanodihydrocarvone se dédouble avec formation d'acide caronique ou conduit, lorsqu'on la chauffe avec une solution de potasse caustique, à l'eucarvone (4) (v. plus loin) (C. 1910 I, 924):



On obtient une oxycarone $C_{10}H_{16}O_2$, E. 19 135° , en transformant par action de la soude caustique le dibromure de dihydrocarvone en oxybromotétrahydrocarvone qui, traitée par une solution de potasse dans l'alcool méthylique, conduit elle-même à l'oxycarone; l'acide sulfurique étendu réagit sur cette oxycarone en fournissant un dérivé cétonique de la terpène (p. 537) (B. 31, 3208).

L'acide pseudophénylacétique ou norcaradiénecarbonique que l'on obtient par condensation de l'éther diazoacétique avec le benzène possède une constitution et jouit de propriétés analogues à celles de la carone (v. ce nom).

Eucarvone (formule v. plus haut 4), E. 12 86° , D. 20 0,952, n_D 1,5048 (A. 339, 94) doit très vraisemblablement être envisagée comme une combinaison heptacarbocyclique, mais ses relations avec la carone conduisent à l'étudier en même temps qu'elle. On l'obtient par action de la potasse alcoolique sur le bromhydrate de carvone, probablement avec formation intermédiaire de la carone non saturée- α,β instable (v. plus haut transformation de la cyanocarone en eucarvone). Elle est optiquement inactive. Par évaporation en présence d'une solution de potasse caustique dans l'alcool méthylique, elle fournit une coloration bleu foncé fugitive. Semicarbazone, F. 184° . Oxime, F. 166° . Oxaminooxime, F. 142° (A. 330, 275). Elle se combine à la benzaldéhyde en fournissant la benzylidène-eucarvone, F. 113° et se dédouble, par oxydation, en acide acétique et acide α -diméthylsuccinique. Le sodium et l'alcool la réduisent en un mélange de dihydroeucarvéol $C_{10}H_{17}OH$, E. 21 109° et de tétrahydroeucarvéol $C_{10}H_{19}OH$, E. 220° , qui conduisent par oxydation aux cétones correspondantes: dihydroeucarvone $C_{10}H_{16}O$, E. 24 87° (B. 28, 646) et tétrahydroeucarvone $C_{10}H_{18}O$, E. 13 $91-93^\circ$ (B. 31, 2071). Cette dernière cétone fournit par oxydation chromique un acide cétone $C_{10}H_{18}O_3$, que l'hypobromite de potassium oxyde en acide β - β -diméthylpimélique, ce qui constitue une preuve à l'appui de l'existence d'une chaîne heptatomique.

Par action prolongée de la chaleur, l'eucarvone s'isomérisé en carvacrol;

PCl_5 réagit de la même manière sur l'eucarvone en fournissant le 2-chlorocymène. La diamine non saturée qui prend naissance par réduction de l'oxaminoxime de l'eucarvone conduit, par distillation de son phosphate, au p-cymène. On admet dans ces deux cas la formation intermédiaire d'un dérivé du cycloheptatriène qui s'isomérisé, dans les conditions mêmes de la réaction, en dérivé benzénique plus stable (v. transformation du cycloheptatriène en bromure de benzyle, p. 25).

Dihydroeucarvylamine $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NH}_2$, E. 117°, à partir de l'eucarvoxime; son chlorhydrate donne naissance, par action de la chaleur, à l'euterpène (A. 305, 239). **Tétrahydroeucarvylamine** $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NH}_2$, E. 210° (A. 339, 145).

III. Groupe du pinane.

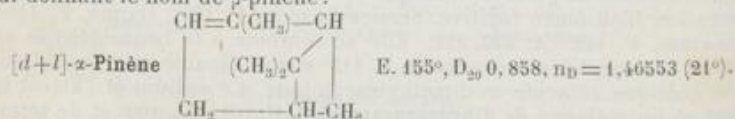
1. Hydrocarbures.

Pinène. Le pinène est un carbure extrêmement répandu dans les huiles essentielles; il constitue en particulier le principe constituant des huiles essentielles extraites du bois de diverses espèces, et surtout des pins: les essences de térébenthine.

Essence de térébenthine. — La résine qui coule des pins et que l'on désigne sous le nom de térébenthine est constituée par une solution de résines dans l'essence de térébenthine; on sépare cette essence par distillation de la térébenthine à la vapeur d'eau tandis que les résines constituent le résidu de cette distillation (colophane). L'essence de térébenthine est un liquide incolore, D. 0,836-0,87, dont l'odeur particulière est due à des produits d'oxydation supérieurs qui se forment au contact de l'air (B. 29, R. 871; 31, 3040). Elle est presque insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool absolu et l'éther. Elle dissout le soufre, le phosphore et le caoutchouc et est utilisée à la préparation des vernis et des couleurs à l'huile.

Les essences de térébenthine diffèrent suivant leur origine, en particulier leur pouvoir rotatoire n'est pas le même. Les essences américaines, algériennes et grecques renferment surtout le *d*-pinène, les essences françaises et espagnoles renferment, au contraire, le *l*-pinène. Le pinène dextrogyre ou lévogyre se rencontre, en outre, dans un grand nombre d'autres essences, les essences d'eucalyptus, de genièvre, de sauge, etc.

Le pinène est accompagné dans la plupart des cas, et en particulier dans les essences de térébenthine, d'une petite quantité d'un terpène très voisin possédant un point d'ébullition plus élevé qui, par action de l'acide chlorhydrique, fournit le même chlorhydrate, mais, par contre, en diffère essentiellement par ses produits d'oxydation: on le distingue de l' α -pinène ordinaire en lui donnant le nom de β -pinène:



Le *d*- α -pinène s'extrait par distillation fractionnée de l'essence américaine, le *l*- α -pinène par distillation fractionnée de l'essence française; aucun d'eux ne s'obtient chimiquement pur par ce procédé. Pour purifier l' α -pinène, on le transforme d'abord en nitroschlorure que l'on peut facilement obtenir à l'état pur, et qui, soumis à l'action de l'aniline ou de l'acétate de sodium à l'ébullition, régénère l' α -pinène. L' α -pinène ainsi préparé est rigoureusement pur mais on ne l'obtient par ce procédé que sous sa forme inactive. Le β -pinène

ne fournit pas de nitrosochlorure, ce qui permet de l'éliminer facilement. Le *l*- α -pinène se prépare synthétiquement par action de la chaleur sur l'acide nopinolacétique (p. 561), le *d*- α -pinène par distillation sèche du méthylxanthogénate de pinocamphéol (p. 559) (A. 368, 1; C. 1908 I, 1179).

Le pinène renferme une double liaison. Il fixe 2Cl ou 2Br en fournissant des combinaisons qui se dédoublent, sous l'action de la chaleur, en hydracide et *p*-cymène. Les hydracides humides réagissent sur le pinène en conduisant à des dérivés dihalogénés du dipentène, tandis que les hydracides secs fournissent uniquement à froid des monohalohydrates. Ces derniers toutefois, pas plus que les produits d'addition halogénés, ne renferment la double chaîne pinénique : l'action des hydracides détermine en effet une modification complète de la chaîne cyclique en conduisant à des dérivés du bornéol (p. 566) : *les halohydrates du pinène sont identiques aux dérivés halogénés bornyliques.* On obtient de la même façon, par action des acides organiques, p. ex. de l'acide oxalique, de l'acide trichloracétique, de l'acide salicylique, etc... sur le pinène, les éthers sels du bornéol et respectivement de l'alcool stéréoisomère, l'isobornéol. Cette isomérisation facile du bornéol en isobornéol a trouvé son application industrielle dans la fabrication du camphre synthétique à partir de l'essence de térébenthine (v. p. 569). Le pinène, soumis à l'action de l'acide nitrique étendu ou de l'acide sulfurique, donne naissance à l'hydrate de terpine, tandis que le mélange acide sulfurique-acide acétique ou l'acide benzènesulfonique (C. 1909 II, 25) fournissent dans les mêmes conditions, l' α -terpinéol, premier produit d'hydratation (p. 540). Chauffé à 250-270°, le pinène s'isomérisé en dipentène.

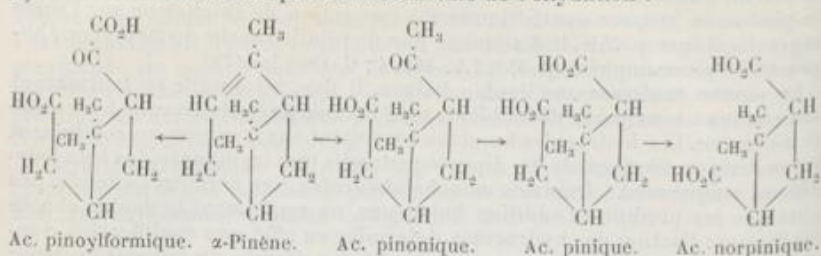
Les produits d'oxydation du pinène ont été étudiés en détail. L'essence de térébenthine fixe l'oxygène de l'air en donnant naissance à des peroxydes (B. 31, 3046) et en se résinifiant; il se forme en même temps dans cette oxydation de l'acide formique, de l'acide acétique et une petite quantité de cymène; formation de l'hydrate de pinol par oxydation du pinène à l'air sous l'influence de la lumière solaire, v. p. 559. Les agents d'oxydation énergiques transforment l'essence de térébenthine en acide térébique (p. 557), acides *p*-toluïque, téréphtalique etc... Le mélange chromique fournit comme produit d'oxydation principal l'acide terpénylique (v. plus loin). Par oxydation à l'aide d'acétate de mercure, on obtient le sobrérol racémique (p. 559) qui s'oxyde ultérieurement en oxydihydrocarvone ou hydrate de carvone (p. 547). Ce dernier composé se déshydrate, par action de l'acide oxalique à chaud, en carvone et carvacrol puis se transforme par oxydation permanganique en acide terpénylique (p. 557) (C. 1909 I, 1561).

Par oxydation permanganique ménagée du pinène, on obtient comme produit principal intermédiaire l' α -pinèneglycol $C_{10}H_{16}(OH)_2$, E. 14 146° (B. 27, 2270) et comme produit principal un acide cétonique monobasique, l'acide pinonique $C_{10}H_{16}O_3$, F. 70° (actif), F. 104° (inactif), E. 15 187° (C. 1909 II, 2158). Il se forme simultanément une petite quantité d'acide cétonique bibasique, l'acide pinoylformique $C_{10}H_{14}O_5$, F. 79°. L'ozonide qui prend naissance par action de l'ozone sur le pinène se décompose par action de l'eau en acide pinonique (B. 41, 38).

L'acide pinonique, composé peu stable, s'oxyde par action du brome et des alcalis ou de l'acide nitrique étendu en acide pinique $C_9H_{14}O_3$, F. 102°, composé très stable qui, par l'intermédiaire de l'acide α -bromopinique et de l'acide α -oxy-pinique conduit finalement, par oxydation de ce dernier acide, à l'acide norpinique $C_8H_{12}O_3$, F. 174°. Ces deux derniers acides, tous deux très stables renferment vraisemblablement une chaîne fermée tétraméthylénique.

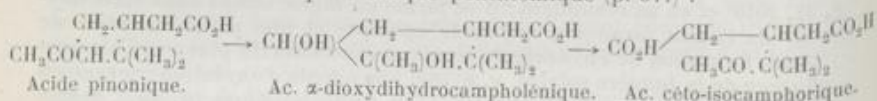
Baeyer, d'accord avec Wagner, admet que l'acide pinonique et le pinène renferment tous deux la chaîne du picéane (B. 29, 2776). Le schéma suivant

permet de se rendre compte du mécanisme de l'oxydation :

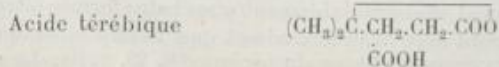
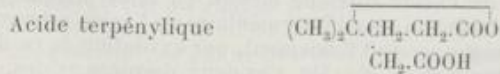
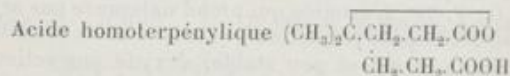


Le dédoublement de l'acide pinonique et de l'acide pinoylformique a été, d'autre part, réalisé par deux autres procédés :

1. L'acide chromique oxyde l'acide pinonique en **acide céto-isocamphorique** $C_{10}H_{16}O_2$ qui prend également naissance par oxydation de l'acide campholéniq (p. 578). L'acide céto-isocamphorique peut être dédoublé en **acide isocamphoronique** $CO_2HC(CH_3)_2CH(CH_2CO_2H)_2$ (Synthèse : *C.* 1901 I, 221) et ultérieurement en **acide diméthyltricarballoylique** $COOHC(CH_3)_2CH(COOH)CH_2COOH$: la constitution de ces derniers acides a été établie par dédoublement de l'acide alcool correspondant (*B.* 30, 1959), sous l'influence de la potasse fondue, en acide diméthylsuccinique et acide oxalique (v. acide oxycamphoronique, p. 586). La formation caractéristique de l'acide céto-isocamphorique à partir de l'acide pinonique peut s'expliquer, suivant les nouvelles théories (*B.* 32, 2080) par l'hydratation de la chaîne picéanique tétratômique de l'acide pinonique en chaîne camphocéanique pentatomique (p. 577) :



2. L'acide pinonique s'isomérisé sous l'influence des acides à chaud par dédoublement hydrolytique intermédiaire en **méthylcétone homoterpénylique** [*méthoéthylheptanonolide*] $(CH_3)_2C.CH.CH_2.CO$, composé qui a été déjà signalé comme produit de dédoublement du terpinéol (p. 340). D'une manière analogue, l'acide pinoylformique s'isomérisé en **acide homoterpénylformique** $(CH_3)_2C.CH.CH_2.CO$. Ces divers produits de transposition conduisent par oxydation ultérieure aux acides suivants (*B.* 29, 2775) :



Acide térébique $C_{10}H_{16}O_4$, F. 175°; l'acide térébique a été obtenu pour la première fois par oxydation nitrique de l'essence de térébenthine; il prend également naissance par oxydation de l'acide terpénylique, de préférence à l'aide de permanganate de potassium, ainsi que par oxydation chromique de l'acide isopropylsuccinique. On le prépare synthétiquement par condensation de l'acétone avec l'éther bromosuccinique à l'aide du couple zinc-cuivre ou par action de CH_3MgI sur l'éther acétylsuccinique (C. 1907 I, 1202); v. également acide téraconique (B. 29, 933; C. 1898 I, 358; 1899 I, 1158). Il jouit de propriétés analogues à celles des acides paraconiques (v. t. I). Par action de la chaleur, il perd CO_2 en donnant naissance à l'**acide pyrotérébique** $(CH_3)_2C:CHCH_2COOH$ (v. t. I) et simultanément à l'**isocaprolactone** et à l'**acide téraconique** $(CH_3)_2C:C(COOH)CH_2COOH$, à partir duquel on peut le régénérer par action des acides minéraux à chaud. L'hydrate de baryte réagit sur l'acide térébique en fournissant le sel de baryum cristallisé de l'acide diatérbique ou acide oxyisopropylsuccinique. Par oxydation nitrique, l'acide térébique se transforme en acide valérolactonedicarbonique

$CO_2H.C(CH_3)CH(COOH)CH_2.COO$ (B. 32, 3662). Formation de l'acide térébique à partir de l'acide caronique, v. p. 11.

Acide terpénylique $C_8H_{12}O_3$, F. 90°; il prend naissance par oxydation chromique de l'essence de térébenthine et par oxydation nitrique de l'acide homoterpénylique (B. 29, 2789). On le prépare synthétiquement par action de CH_3MgI sur l'éther β -acétylglutarique (C. 1907 I, 1202). Il donne naissance par distillation à l'**acide téraacrylique** $(CH_3)_2C:CH(CH_3)CH_2COOH$ (v. t. I). L'acide terpénylique s'hydrogène en acide β -isopropylglutarique d'où on peut le régénérer par oxydation chromique (comp. B. 29, 930, 2621; C. 1899 I, 1157). Acide oxyterpénylique, v. p. 347.

Acide homoterpénylique $C_9H_{14}O_3$, F. 102°, on l'obtient par oxydation de l'acide homoterpénylformique (v. plus haut) à l'aide d'acide nitrique fumant ou d'oxyde de plomb (B. 29, 1946); on le prépare synthétiquement par action de CH_3MgI sur l'éther β -acétyladipique (C. 1907 I, 1202).

L'oxydation du pinène en acide pinonique et la transposition hydrolytique de ce dernier acide en méthylcétone homoterpénylique doit être, jusqu'à un certain point, envisagée comme la réaction inverse de celle qui a permis de passer, par hydrolyse, du pinène à l'hydrate de terpène, au terpinéol (p. 540) et du terpinéol à la méthylcétone homoterpénylique (p. 540) par ouverture de la chaîne sous l'influence des oxydants.

Chlorhydrate de d-pinène $C_{10}H_{17}Cl$, F. 131°, E. 208°; on l'obtient, lorsqu'on fait passer un courant d' HCl sec dans du pinène convenablement refroidi, sous forme d'une masse cristalline blanche à odeur camphrée, ce qui lui a fait donner le nom de *camphre artificiel*. Le chlorhydrate de d-pinène est optiquement inactif, le chlorhydrate de l-pinène est lévogyre $[\alpha]_D = -30^\circ$ environ. Bromhydrate de pinène, F. 40° (A. 227, 282). Iodhydrate de pinène $C_{10}H_{17}I$, E. 119°. Les produits de fixation des hydracides sur le pinène sont identiques aux dérivés halogénés bornyliques ou bornylhalogénés (p. 566); par suite, le dérivé magnésien $C_{10}H_{17}MgCl$, obtenu par action du magnésium sur le chlorhydrate de pinène en milieu étheré, doit conduire, par action de l'eau, au camphane (p. 564), par action de l'oxygène au bornéol (B. 39, 1127). Il se produit donc dans l'action des hydracides sur le pinène un déplacement du pont diméthylméthylénique de la position méta à la position para. Une migration tout à fait analogue du groupement méthylénique dans la chaîne du picéane permet d'obtenir des dérivés de l'alcool fenchylique. Cette migration permet de comprendre

comment le chlorure de fenchyle se rencontre toujours dans les produits d'action d'HCl sur le pinène. Le chlorhydrate de pinène conduit par élimination d'HCl, élimination d'ailleurs extrêmement difficile, au camphène. Cette transformation est également le résultat d'une transposition ultérieure. L'acide hypochloreux se fixe sur le pinène, en faisant disparaître la double liaison et simultanément la chaîne *picéanique* tétratômique (p. 556). Les alcalis réagissent sur les dichlorhydrines intermédiairement formées $C_{10}H_{16}O_2Cl_2$ en donnant naissance à l'oxyde de pinol, à la sobrérythrite, aux chlorhydrines du pinol (p. 560) et à d'autres combinaisons (B. 32, 2064).

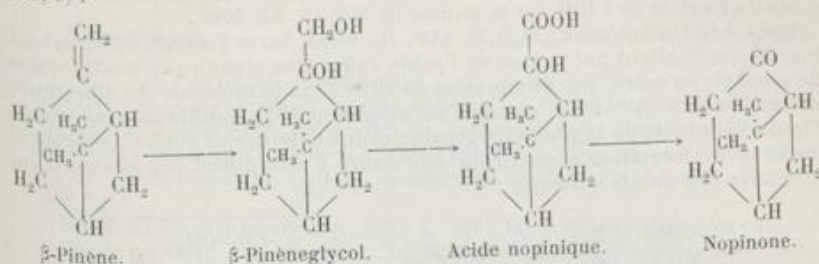
Dibromure de pinène $C_{10}H_{16}Br_2$, F. 170°, action du brome sur le pinène en solution dans le tétrachlorure de carbone (A. 264, 1). Il appartient très vraisemblablement, aussi bien que le chlorhydrate de pinène, au type des camphres, comme le démontre sa réduction par Na et l'alcool en camphane (p. 564) (B. 33, 3423). Par action de la poudre de zinc, il fournit un terpène isomère du pinène et du camphène, F. 67°, E. 153°, qui semble ne renfermer aucune double liaison et auquel on a donné le nom de *tricyclène* (p. 564).

Nitroschlorure de pinène, F. 115°; on l'obtient par action du chlorure de nitrosyle ou du nitrite d'amyle, de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique sur le pinène. L'acide chlorhydrique en milieu étheré l'isomérisé de la même manière que le nitroschlorure de limonène (p. 529), en hydrochlorocaroxyime (B. 29, 12); KCN le transforme en nitrosocyanure, F. 171° (C. 1902 II, 363). **Nitrosobromure de pinène**, F. 92°. Les bases aromatiques comme l'aniline et la méthylaniline réagissent sur le nitroschlorure de pinène en régénérant le pinène, par départ de NOCl (p. 554), tandis que les bases acycliques fournissent, au contraire, les nitrolamines correspondantes: pinène-nitrolamine, F. 137° (C. 1907 I, 1040); pinène-nitro-pipéridine, F. 119°. Sous l'action de l'alcoolate de sodium, il conduit, par départ d'HCl, au **nitrosopinène** $C_{10}H_{14}:NOH$, F. 131°, qui doit être envisagé comme l'oxime d'une cétone non saturée, la carvopinone (p. 560) à laquelle il donne effectivement naissance, lorsqu'on le chauffe avec une solution aqueuse d'acide oxalique. Réduit par la poudre de zinc et l'acide acétique, il fournit de la pinylamine $C_{10}H_{12}NH_2$ (p. 560); on obtient simultanément dans cette réaction une cétone isomère du camphre, la pinocamphone (p. 561).

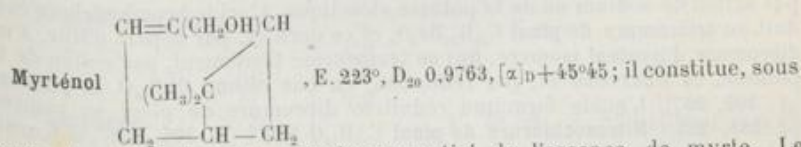
β -Pinène, nopinène (formule v. plus loin), E. 162-163°, $D_{20} 0,866$, $n_D = 1,4724$, on le rencontre en petite quantité, à côté d' α -pinène, dans les essences de térébenthine, en particulier dans l'essence américaine et toujours sous sa modification lévogyre. On l'a décelé également dans les essences de pins, d'aiguilles de pins de Sibérie, de citron, de coriandre, d'hysope (C. 1909 II, 2158), etc. On le prépare synthétiquement en chauffant l'acide nopinol-acétique (p. 561) avec l'anhydride acétique (A. 363, 9). Il fixe l'acide chlorhydrique en conduisant à un mélange de chlorure de bornyle et de dichlorhydrate de dipentène, et, au contraire de l' α -pinène, ne fournit aucun dérivé d'addition avec le chlorure de nitrosyle. Par contre, il fixe l'acide nitreux en donnant un pseudonitrosite très instable qui, par action de l'ammoniaque, ou par distillation à la vapeur d'eau (A. 346, 243), perd de l'acide hyponitreux en se transformant en **nitrotérébenthène**, *nitro- β -pinène* $C_{10}H_{12}NO_2$. Ce dernier dérivé se réduit par action de Sn et HCl en **aminotérébenthène** $C_{10}H_{12}NH_2$, E. 129°, sur lequel réagit l'acide nitreux en fournissant un alcool que l'acide chromique oxyde en aldéhyde tétrahydrocuminique ou acide cuminique (A. 346, 246; comp. les propriétés analogues du β -phellandrène, p. 533).

$KMnO_4$, l'oxyde d'abord en β -pinéneglycol $C_{10}H_{16}(OH)_2$, F. 76°, puis en acide

nopinique $C_{10}H_{16}O_3$, F. 126°, acide alcool α caractérisé par la faible solubilité de son sel de sodium, et en une cétone, la **nopinone** $C_{10}H_{14}O$ (p. 561) (A. 356, 227; 368, 9) :



2. Alcools. — A. Alcools monovalents. **Pinocarvéol** $C_{10}H_{18}OH$, E. 215-218°, vraisemblablement contenu dans l'essence d'*Eucalyptus globulus* (A. 346, 277). On le prépare synthétiquement par action de l'acide nitreux sur la pinylamine (p. 560) (A. 346, 224). L'oxydation chromique le transforme en pinocarvone (p. 561); chauffé avec du bisulfate de potassium ou de l'acide sulfurique étendu, il donne naissance au p-cymène.



forme de son acétate, le principe essentiel de l'essence de myrte. Le chlorure de myrtényle $C_{10}H_{15}Cl$, qui se forme par action de PCl_5 , se réduit par Na et l'alcool en d - α -pinène. Par oxydation chromique, on obtient l'aldéhyde correspondante, le myrténal $C_{10}H_{14}O$, E. 87-90°. KMnO_4 dégrade le myrténol en acide d -pinique (B. 40, 1363).

Méthylpinol, hydrate de pinène $C_{10}H_{18}$ $\begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$, F. 59°, E. 205°; il possède une odeur camphrée et s'obtient par action de CH_3MgI sur la nopinone. L'acide sulfurique étendu le transforme en α -terpinéol optiquement actif (A. 360, 88) et hydrate de terpine, le mélange acétique-hydracide en dérivés dihydrogénés du dipentène. PCl_5 fournit un chlorure, E. 97-105°, qui doit être envisagé comme le propre chlorhydrate du pinène (A. 356, 239). **Ethyl-** et **propylpinol**, v. A. 360, 91.

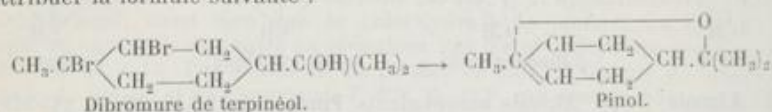
Pinocamphéol $C_{10}H_{17}OH$, E. 218°, réduction de la pinocamphone (p. 561). Son méthylxanthogénate, F. 61°, conduit par action de la chaleur à l' α -pinène (C. 1908 I, 1179).

B. Alcools polyvalents. Ces alcools ne renferment plus le squelette carboné du pinène.

Hydrate de pinol, **sobrérool** $C_{10}H_{16}(\text{OH})_2$, connu sous trois modifications. **Hydrate de d -pinol**, F. 150°, $[\alpha]_D +150^\circ$ et **hydrate de l -pinol**, F. 150°, $[\alpha]_D -150^\circ$; ils prennent naissance par oxydation des essences de térébenthine droite et gauche à l'air et à la lumière solaire. **Hydrate de $[d+l]$ -pinol**; on l'obtient à partir du pinol par traitement successif à l'acide bromhydrique et aux alcalis, ainsi que par mélange de quantités équimoléculaires d'hydrates de d - et l -pinol. L'hydrate de pinol est une combinaison non saturée qui

fournit par action du brome un dibromure, F. 131°, et par oxydation permanganique un alcool tétravalent, la **sobrérythrite** $C_{10}H_{16}(OH)_4$, F. 156° (B. 29, 1195, R. 587). On obtient une **sobrérythrite** isomère, F. 194°, à partir des produits de fixation de ClOH sur le pinène (p. 554) (B. 32, 2069).

Pinol, [*d+l*]-*sobréron* $C_{10}H_{16}O$, E. 183°, D_{20} 0,953, $n_D = 1,46949$, optiquement inactif; on l'obtient par action de l'acide sulfurique étendu sur les hydrates de pinol et, en outre, par élimination de 2HBr dans la molécule du dibromure de terpinéol (p. 540). Il est, comme l'eucalyptol (p. 537), indifférent vis-à-vis de l'hydroxylamine, de la phénylhydrazine et des chlorures d'acides. Cette inactivité et sa formation à partir du dibromure d' α -terpinéol conduisent à lui attribuer la formule suivante :



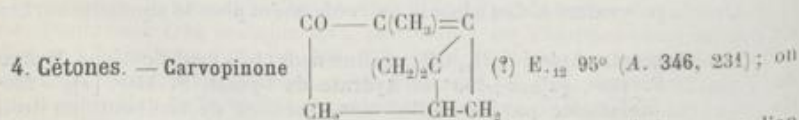
L'hydrate de pinol est l'hydrate correspondant à cet oxyde : c'est un oxy-terpinéol qui s'obtient à partir du pinène par rupture de la chaîne picéanique (p. 555).

Dibromure de pinol $C_{10}H_{16}Br_2O$, F. 94°, E. 11 143°; il se transforme en pinol par action du sodium ou de la potasse alcoolique. L'acide bromhydrique conduit au **tribromure de pinol** $C_{10}H_{13}Br_3O$, et ce dernier, par départ d'HBr, à un **dibromure d'isopinol** isomère, qui se transforme facilement, par action de la potasse, en *i*-carvone et, par réduction, en une cétone $C_{10}H_{16}O$, la **pinolone** (A. 306, 267). L'acide formique réduit le dibromure de pinol en cymène (A. 268, 225). **Nitrosochlorure de pinol** $C_{10}H_{16}O.NOCl$ (A. 306, 278); il fournit des nitrolamines par action des bases.

Pinolglycol $C_{10}H_{16}O(OH)_2$, F. 125°; on l'obtient par action d'oxyde d'argent ou d'hydrate d'oxyde de plomb sur le dibromure de pinol ou à partir de son diacétate, F. 97° (A. 268, 223). Il se forme, en outre, par action des acides étendus sur l'oxyde de pinol $C_{10}H_{16}O_2$, E. 207°. Ce dernier composé s'obtient par action des alcalis sur les dichlorhydrines de pinène (p. 555) et doit être considéré comme le dianhydride d'une **sobrérythrite** (v. plus haut). On obtient un pinolglycol stéréoisomère par oxydation permanganique du pinol (B. 23, 2710; C. 1898 II, 513). **Pinolchlorhydrines** $C_{10}H_{16}OCl(OH)$, F. 131°; on les obtient : la modification droite à partir de la dichlorhydrine du *l*-pinène, la modification gauche à partir de la dichlorhydrine du *d*-pinène (B. 32, 2070).

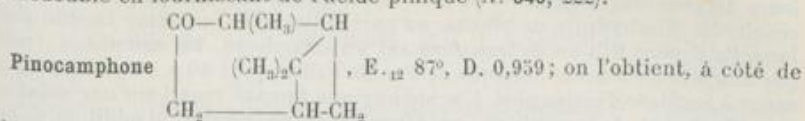
3. Bases. — **Pinyamine** $C_{10}H_{15}NH_2$, E. 207°, D 0,943; on l'obtient par réduction du nitrosopinène (p. 558) (A. 268, 197). L'acide nitreux la transforme en pinocarvéol (p. 558). **Aminotérébenthène**, p. 559.

Dihydropinyamine, *pinocamphylamine* $C_{10}H_{17}NH_2$, E. 199°, réduction du nitrosopinène à l'aide de Na et de l'alcool amylique (C. 1907 I, 252).



l'obtient en chauffant avec de l'acide oxalique le nitrosopinène, que l'on peut envisager comme l'oxime de la carvopinone. L'hydroxylamine la retransforme en nitrosopinène. Les acides l'isomérisent facilement en carvone. Elle est d'autre part isomère de la pinocarvone :

Pinocarvone $C_{10}H_{16}O$, E.₁₂ 95°, isomère de la carvopinone (v. ci-dessus); elle constitue le produit d'oxydation du pinocarvéol (v. plus haut). $KMnO_4$ la dédouble en fournissant de l'acide pinique (A. 346, 222).

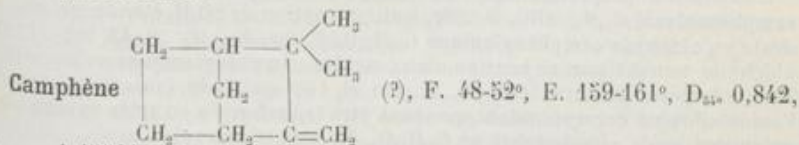


Pinocamphone $C_{10}H_{16}O$, E.₁₂ 87°, D. 0,959; on l'obtient, à côté de pinyllamine, par réduction du nitrosopinène à l'aide de zinc et d'acide acétique. La *l*-pinocamphone se trouve contenue dans l'essence d'hysope de *Hyssopus officinalis* (C. 1909 II, 2158). $KMnO_4$ l'oxyde en acide pinonique et en un acide bibasique $C_{10}H_{16}O_4$, isomère de l'acide camphorique, F. 186° (A. 346, 235).

Nopinone (constitution v. p. 559), E. 209°, D₂₀ 0,981, produit d'oxydation du β -pinène (p. 558). Chauffée avec SO_3H_2 étendu, elle s'isomérisse en Δ^2 -isopropylcyclohexénone (p. 498) (A. 356, 227). L'acide nopinolacétique, $C_9H_{14}(OH)CH_2COOH$, F. 84° obtenu par condensation de la nopinone avec l'éther bromacétique en présence de zinc (A. 363, 7), constitue le point de départ de la synthèse partielle des α - et β -pinènes (p. 558) ainsi que du fenchène (p. 564).

IV. Groupe du camphane.

1. Hydrocarbures.



Camphène $C_{10}H_{16}$ (?), F. 48-52°, E. 159-161°, D₂₀ 0,842, $n_D = 1,45314$ (54°); c'est le seul carbure terpénique solide que l'on rencontre à l'état naturel : il existe sous trois modifications, l'une droite, la deuxième gauche et la dernière inactive qui jouissent de propriétés chimiques identiques. Le camphène a été caractérisé, généralement par transformation en isobornéol (p. 567), dans les essences de citron d'*Andropogon nardus*, de gingembre, d'aiguilles de pins de Sibérie, de camphre, etc... (B. 27, R. 163). On l'obtient par action du bisulfate de potassium à 200° sur le bornéol, par action du chlorure de zinc ou de l'acide sulfurique étendu sur l'isobornéol, par action de l'acide acétique et de l'acétate de sodium à 200° sur le chlorhydrate de pinène ou en chauffant ce dernier composé avec l'aniline, la pyridine, les phénates alcalins, etc... Enfin le camphène se forme avec une facilité toute particulière par déshydratation de l'hydrate de camphène (v. p. 567) et du méthylcamphényl synthétique (p. 567).

Le camphène ne renferme qu'une seule double liaison. Traité par le brome en milieu étheré il donne naissance au **dibromure de camphène** $C_{10}H_{14}Br_2$, F. 91°, E.₁₅ 134° (B. 33, 3426), et simultanément au **bromocamphène** $C_{10}H_{15}Br$ liquide (B. 29, 544, 697, 900).

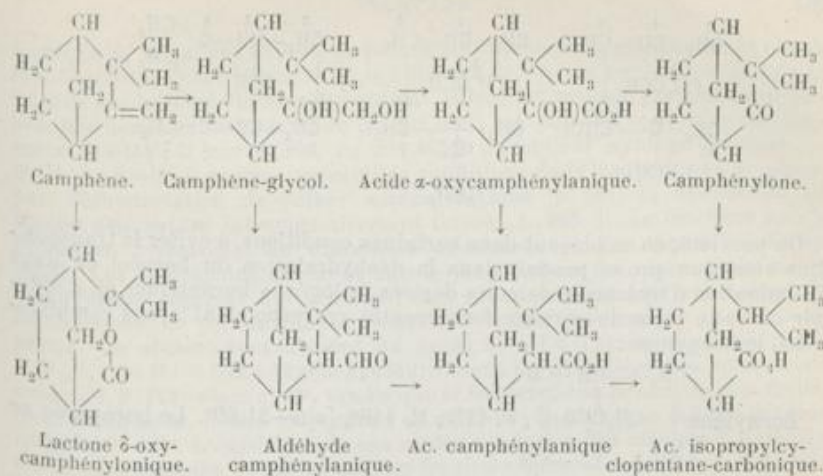
Lorsqu'on fait passer un courant d'HCl dans une solution alcoolique de camphène, on obtient le **chlorhydrate de camphène** $C_{10}H_{17}Cl$, F. vers 155°, identique au chlorure d'isobornyle que l'on obtient à partir de l'isobornéol et vraisemblablement stéréoisomère du chlorhydrate de pinène : les deux

chlorures conduisent effectivement au même camphane, soit directement par réduction à l'aide de Na et d'alcool, soit par dédoublement hydrolytique de leurs dérivés magnésiens (v. p. 364). Le chlorhydrate de camphène se différencie du chlorhydrate de pinène, en particulier, par l'extrême facilité avec laquelle il perd HCl en se transformant en camphène. Le camphène, traité par un mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique à 50 p. 100, donne naissance à l'acétate d'isobornéol. L'acide nitrique fumant réagit sur une solution chloroformique de camphène en fournissant un produit d'addition $C_{10}H_{16}(NO_2H)$, E., 110° qui, par action de la potasse alcoolique, régénère le camphène (C. 1900 II, 261).

Nitrite de camphényle, *nitrocamphène* $C_{10}H_{11}>C:CHNO_2$, F. 66°, E., 147°; on le rencontre dans les produits d'oxydation du camphène par l'acide nitrique étendu, après entraînement par la vapeur d'eau; on l'obtient, en outre, par action directe de l'acide nitreux sur le camphène (B. 32, 1498), vraisemblablement par élimination de NO dans la molécule du pseudonitrosite instable intermédiairement formé. Le nitrocamphène donne naissance par réduction à l'aldéhyde camphénylanique (v. plus loin); par oxydation permanganique ou action de la potasse alcoolique à la camphénylone (v. plus loin), par action de SO_3H_2 concentré à l'acide tricyclénecarbonique $C_{10}H_{11}O_2$, F. 148°, complètement saturé vis-à-vis de $KMnO_4$ (B. 41, 2747; Ch. Ztg., 34, 65).

L'oxydation permanganique du camphène (A. 340, 17) fournit d'abord le **camphénéglycol** $C_{10}H_{16}(OH)_2$, F. 200°, qui, par action de SO_3H_2 étendu, se déshydrate en **aldéhyde camphénylanique** $C_{10}H_{16}O$, F. 70°, E., 96° (B. 42, 962). Cette aldéhyde fournit par oxydation deux **acides camphénylaniques** vraisemblablement stéréoisomères $C_{10}H_{16}O_2$, F. 65° et 118° qui, par l'intermédiaire de l'acide α -bromé correspondant, peuvent être transformés en **acide oxycamphénylanique**, *acide camphénylotique* $C_{10}H_{16}O_3$, F. 471°. Ce dernier acide s'obtient également par oxydation permanganique du camphénéglycol; il donne naissance, par oxydation plus profonde et par départ de CO_2 , à une cétone, la **camphénylone** $C_{10}H_{14}O$, F. 43°, E., 84°, homologue inférieur de la fenchone (p. 586) dont elle possède à la fois l'odeur et les propriétés. L'amidure de sodium ouvre la chaîne de la camphénylone avec formation d'amide 2-isopropylcyclopentanecarbonique, *amide dihydrocamphocénique* (B. 39, 2580) qui peut à son tour se transformer en 2-isopropylcyclopentanone (C. 1908 I, 1271) et que l'on obtient synthétiquement, d'autre part, à partir de l'acide β -isopropyladipique (C. 1909 I, 443).

L'ozonide qui se forme par action de l'ozone sur le camphène se décompose par action de l'eau ou de l'acide acétique, d'une part en camphénylone résultant de la rupture de la chaîne camphénique, d'autre part en lactone de l'acide γ -oxycamphénylonique (B. 43, 1432) qui se forme aussi synthétiquement par action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'anhydride cyclopentane-1,3-dicarbonique (p. 22) (comp. dédoublement analogue des cétones cycliques sous l'influence de l'acide oxysulfurique, p. 493) (B. 42, 898). La formule du camphène établie pour la première fois par Wagner permet de suivre facilement ces multiples transformations :



A côté des combinaisons que nous venons de signaler, l'oxydation permanganique du camphène naturel ou synthétique fournit, à l'exclusion de l'oxydation par l'ozone, une quantité notable (environ 60 p. 100 de l'ensemble des produits d'oxydation) d'un acide bibasique, isomère de l'acide camphorique (p. 379), l'acide camphénecamphorique $C_{10}H_{16}O_4$, F. 136° (inactif), F. 144° (actif) (A. 375, 336) dont la formation, si l'on admet l'exactitude de la formule proposée pour le camphène (v. plus haut), ne peut s'expliquer que par une migration atomique profonde. Cet acide ne fournit pas d'anhydride ni de cétone cyclique par distillation de son sel de calcium. Sa constitution, pas plus que ses relations avec les produits d'oxydation précédemment signalés du camphène, ne sont encore établies d'une façon certaine (A. 375, 336). Il ne semble pas impossible que sa formation soit due à un carbure isomère du camphène, ce qui conduirait à envisager le camphène comme un mélange de deux terpènes isomères (v. également tricyclène, p. 564). Toutefois cette hypothèse ne cadre pas avec le fait que le camphène se transforme pour ainsi dire intégralement en isobornéol. Comp. également A. 382, 265; 383, 1.

La formation de l'acide carboxypocamphorique, acide camphorique $C_{10}H_{14}O_4$ (COOH)₂, F. 196°, que l'on obtient par oxydation du camphène à l'aide d'acide nitrique étendu, doit être attribuée à une isomérisation intermédiaire. Le camphène, soumis à l'action du chlorure de chromyle en solution sulfocarbonique, fournit un produit d'addition $C_{10}H_{16}O_2 \cdot 2CrO_2Cl_2$, que l'eau dédouble avec formation d'aldéhyde camphénylanique. D'une manière analogue, le camphène s'oxyde dans l'organisme animal en aldéhyde camphénylanique (C. 1903 I, 594). L'oxydation chromique transforme le camphène en camphre.

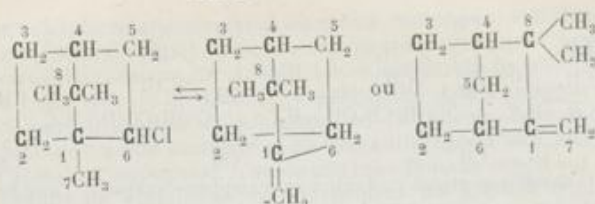
Si l'on admet la formule précédente du camphène, sa formation à partir des chlorures de camphène ou de pinène ou de bornéol et d'isobornéol doit résulter d'une migration atomique particulière qui se reproduit en sens inverse sous l'action de certains acides, par exemple des hydracides. Cette transposition que le schéma suivant permet de saisir, consiste dans la transformation réversible de la chaîne pentatomique en chaîne hexatomique et rappelle de très près la transformation de l'alcool pinacologique ou de son chlorure en tétraméthyléthylène (v. t. I) :

par
de
diffé-
vec
aité
ais-
tion
H₁₆
am-

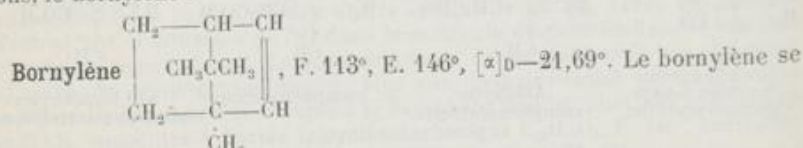
n le
que
par
bla-
able
tion
ique
tion
lète-

rd le
shy-
ette
blat-
e de
phé-
tient
naïse,
la
(586)
dium
opyl-
peut
(1) et
opro-

pose
résul-
te de
ment
e-1,3-
iques
le du
acile-

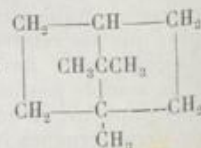


On parvient, en se plaçant dans certaines conditions, à éviter la transposition atomique qui se produit dans la déshydratation du bornéol ou dans l'élimination d'hydracide dans les dérivés halogénés bornyliques et à obtenir de cette façon le carbure fondamental correspondant à ces combinaisons, le bornylène.



distingue par sa volatilité considérable. On l'obtient par action de la potasse alcoolique concentrée sur l'iodure de bornyle (C. 1910 I, 2089) ou par distillation sèche du bornylxanthogénate de méthyle (C. 1905 I, 94) à côté de camphène que l'on sépare par transformation en acétate d'isobornyle (p. 567). On l'obtient à l'état pur par élimination de CO₂ dans la molécule de l'acide bornylènegcarbonique (p. 575). KMnO, l'oxyde en acide camphorique (p. 579).

Camphane, 1,7,7-triméthylnorcamphane, dihydrobornylène



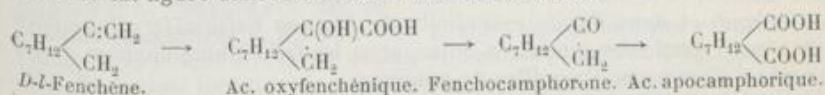
F. 153°, E. 159°, facilement sublimable. Il se forme par réduction des chlorhydrates ou iodhydrates de camphène et de pinène à l'aide de Na et d'alcool ou par décomposition par l'eau de leurs dérivés magnésiens, à côté de petites quantités d'hydrodicamphène (C₁₀H₁₇), F. 85°. On l'obtient toujours sous sa forme inactive, par suite de la symétrie de sa structure, que l'on parte d'une matière première active ou inactive (B. 39, 1127). Chauffé avec NO₂H étendu, il donne naissance au nitrocamphane, F. 125-129°.

Isocamphane, 5,5,6-triméthylnorcamphane, dihydrocamphène C₁₀H₁₈, F. 63°; il prend naissance par hydrogénation du camphène à l'aide d'hydrogène en présence de noir de platine (A. 382, 263) ou en chauffant l'isobornéol avec la poudre de zinc à 220° (B. 33, 774); dans ce dernier cas, il se forme toujours intermédiairement du camphène.

Tricyclène C₁₀H₁₆, F. 68°, E. 153°, carbure saturé. Il se trouve contenu en très petite quantité (environ 0,4 p. 100) dans le camphène brut et reste inattaqué dans l'oxydation de ce produit par le permanganate (A. 340, 17). Il est vraisemblablement identique au carbure tricyclique que l'on obtient par réduction du dibromure de pinène (p. 558) à l'aide de poudre de zinc et d'alcool.

Fenchène, feneue C₁₀H₁₆; il n'a pas encore été caractérisé jusqu'à présent avec certitude à l'état naturel. On l'obtient en chauffant les chlorures de

fenchyle (p. 567) avec l'aniline, la quinoléine ou la potasse alcoolique, en chauffant l'alcool isofenchylique avec le chlorure de zinc et par action de l'acide nitreux sur la fenchylamine. On obtient, suivant la matière première utilisée, des fenchènes gauche, droit ou inactif dont les points d'ébullition oscillent entre 154-158°, D_{20} env. 0,869, $n_D = 1,4724$. On obtient synthétiquement un fenchène droit ou gauche, suivant les conditions dans lesquelles on se place, par déshydratation de l'éther nopinolacétique (p. 561) et distillation de l'acide non saturé intermédiairement formé (A. 363, 1). Le fenchène fixe le brome en fournissant un dibromure cristallisé, F. 62°, (inactif); F. 88° (actif). Les hydracides se fixent sur le fenchène en fournissant des mono-halohydrates liquides qui semblent être identiques aux dérivés halogénés fenchyliques. Le permanganate réagit sur le fenchène comme sur le camphène. On obtient tout d'abord un acide alcool α , l'acide oxyfenchénique $C_{10}H_{16}O_2$; les *D-l* et *L-d*⁽¹⁾ fenchènes fournissent les deux isomères optiques de cet acide, F. 133° [α]_D = $\pm 63^\circ$, tandis que le *D-d*-fenchène beaucoup plus facilement attaqué, donne naissance à un acide oxyfenchénique faiblement dextrogyre, F. 138°. L'oxydation de ces acides conduit à des cétones $C_9H_{14}O$, les fenchocamphorones, F. 110° et 63°; les fenchocamphorones sont des composés très voisins du camphre dont elles constituent les homologues inférieurs; elles fournissent par oxydation ultérieure l'acide apocamphorique (p. 584) que l'on obtient aussi très facilement par oxydation nitrique du fenchène (A. 302, 371; 345, 273; C. 1898 I, 575; 1899 II, 1052). Ce dédoublement du fenchène est figuré dans la série de formules suivantes :

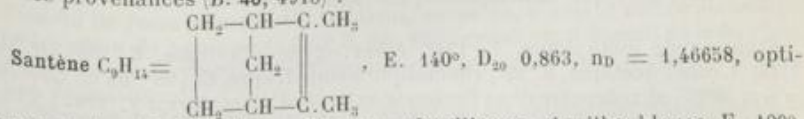


La formule de la fenchone (p. 586) pouvant être considérée comme définitive, il en résulte que sa transformation en fenchène ne peut s'effectuer que par une migration atomique analogue à celle qui permet de passer du camphre au camphène (p. 563).

Tétrahydrofenchène $C_{10}H_{20}$, E. 160-165°, D_{20} 0,7945, $n_D = 1,4370$; on l'obtient en chauffant la fenchone et l'alcool fenchylique avec l'acide iodhydrique.

Dihydrofencholène C_9H_{18} , v. acide fencholique p. 586.

L'étude du camphène et du fenchène doit être suivie de celle du *santène*, carbure répondant à la formule brute C_9H_{14} et qui peut être considéré comme un homologue inférieur des terpènes. On l'extrait de l'essence de santal des Indes orientales, de l'essence d'aiguilles de pins de Sibérie et de différentes provenances (B. 40, 4918) :



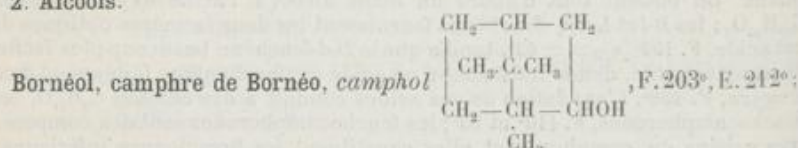
quement inactif. Le nitroschlorure cristallise en aiguilles bleues, F. 109°, qui deviennent incolores au bout de peu de temps. Nitrosite, F. 125°. Monochlorhydrate, F. 80°. Tribromure $C_9H_{13}Br_3$, F. 63°. Par oxydation permanganique il fournit, avec formation de santéneglycol intermédiaire $C_9H_{14}(OH)_2$, F. 197°, une dicétone $C_8H_{12}(COCH_3)_2$, E. 124-127° qui, traitée par une solution

¹ Les lettres capitales *D* et *L* désignent le sens de la rotation de la *d*-ou *l* fenchone employées à la préparation.

alcaline de brome, se transforme en acide trans-cyclopentane-1,3-dicarbo-
nique (p. 22) (B. 41, 385).

Lorsqu'on fait bouillir avec SO_3H_2 étendu l'acide térésantalique $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$,
F. 157°, acide tricyclique que l'on rencontre sous forme d'éthers dans l'es-
sence de santal, on obtient un carbure C_9H_{14} , vraisemblablement identique au
santène. Chauffé avec l'acide formique, l'acide térésantalique se transforme
en un alcool le π -norbornéol ou *santénol*, F. 98°, E. 88°, que l'on obtient éga-
lement par hydratation du santène à l'aide d'acide formique ou du mélange
acide acétique et acide sulfurique; son chlorure, F. 60°, E. 73°, régénère le
santène par action d'une solution alcoolique de potasse (B. 40, 4465;
41, 125).

2. Alcools.



on le rencontre à l'état naturel sous ses trois modifications optiques : le
d-bornéol est contenu dans *Dryobalanops Camphora*, arbre croissant à
Bornéo et Sumatra, ainsi que dans les essences de romarin, d'aspic, etc.,
le *l*-bornéol et le bornéol inactif dans l'essence de valériane (*camphre de*
valériane) et dans l'huile essentielle de *Blumea balsamifera* (*camphre*
de Ngai). On le rencontre, en outre, sous forme d'éthers dans un grand
nombre d'essences d'aiguilles de conifères.

Le bornéol est très analogue au camphre du Japon, mais il possède une
odeur caractéristique de menthe et se sublime facilement.

On l'obtient synthétiquement à côté d'isobornéol (v. plus loin) par
réduction du camphre à l'aide d'alcool et de sodium (A. 230, 225), ainsi
que par fixation d'oxygène sur le dérivé magnésien du chlorhydrate de
pinène qui, d'après cela, peut être considéré comme étant identique au
chlorure de bornyle (B. 39, 1127). On obtient le bornéol sous forme de
ses éthers en chauffant le pinène avec des acides organiques tels que
l'acide oxalique, l'acide benzoïque, l'acide salicylique, les acides chloro-
et nitrobenzoïques, etc. (C. 1906 II, 1589; 1909 I, 1025). Il s'oxyde en
camphre sans que le sens de son pouvoir rotatoire se trouve altéré.
Chauffé avec du bisulfate de potassium ou du chlorure de zinc, il se
déshydrate, bien que difficilement, en camphène.

Ether oxyde méthylique, E. 194°, éther oxyde éthylique, E. 204° (B. 24,
3713). L'éther acétique, F. 29°, rhombique hémiedrique, E. 98°, $n_D = 1,46635$,
 $[\alpha]_D = 38^{\circ}20'$, se rencontre dans l'essence extraite d'*Abies sibirica* (C. 1903 I, 515).

Les dérivés halogénés du bornéol sont identiques aux halohydrates de
pinène (v. plus haut et p. 553); l'iodure de bornyle fournit par action de la
potasse alcoolique du *bornylene* (p. 564). Isovalérate de bornyle, E. 255-260°,
contenu dans l'essence de valériane; il est utilisé en thérapeutique sous le
nom de *bornyval*. Salicylate de bornyle ou *salite*, antinévralgique. Les éthers
méthyliques des acides *d*-et *l*-bornylxanthogéniques $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OCS.SCH}_3$ donnent
naissance, par distillation sous pression ordinaire, aux *d*- et *l*-bornylènes
(C. 1905 I, 94).

Isobornéol $C_{10}H_{17}OH$, F. 212° ; c'est un alcool très vraisemblablement stéréoisomère du bornéol. Il est encore plus volatil que le bornéol et s'obtient en même temps que lui dans la réduction du camphre qu'il régénère par oxydation permanganique à l'aide de $KMnO_4$, d'ozone etc., avec inversion de son pouvoir rotatoire (B. 39, 1131). L'isobornéol soumis à l'action du sodium en milieu xylénique ou benzénique s'isomérisé en bornéol (C. 1909 II, 25). Acétate d'isobornyle E.₁₃ 107° ; on l'obtient en chauffant le camphène avec un mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique 50 p. 100 à $50-60^{\circ}$ (Brev. allemand 67255) (B. 27, R. 102) ou en traitant le chlorhydrate de pinène par l'acétate de zinc et l'acide acétique, le chlorure de zinc qui se forme dans cette réaction agissant comme catalyseur (C. 1907 II, 434). Ces deux réactions sont utilisées industriellement pour la fabrication du camphre synthétique à partir du pinène (p. 569). L'isobornéol se forme, à côté de bornéol, par fixation d'oxygène sur le dérivé magnésien du chlorhydrate de camphène (B. 39, 1135). Les agents de déshydratation le transforment plus facilement que le bornéol en camphène.

Hydrate de camphène $C_{10}H_{17}OH$, F. 150° , E. 205° ; on l'obtient en faisant digérer le chlorhydrate de camphène avec un lait de chaux. Il possède une odeur à la fois de menthe et se déshydrate en camphène, avec une extrême facilité, par agitation avec les acides minéraux étendus et quelquefois déjà par simple distillation (B. 41, 1092; A. 383, 1).

Méthylcamphényl $C_{10}H_{17}OH$, F. 118° , E. 205° , action de CH_3MgI sur la camphénylone (p. 562). Chauffé avec l'acide acétique et SO_2H_2 , il se déshydrate facilement en camphène (A. 340, 58).

Alcool campholique $C_{10}H_{19}OH$, F. 60° , E. 213° ; on l'obtient par réduction de l'éther campholique à l'aide de sodium et d'alcool (C. 1904 II, 303); il est différent de l'alcool tertiaire de même nom, E. 203° , qui prend naissance par action du nitrite d'argent sur le chlorhydrate de campholamine (p. 568) (B. 27, R. 126); il doit donc, dans ce dernier cas, se produire une modification du système cyclique carboné (comp. A. 379, 202).

Alcool camphélique $C_9H_{17}OH$, F. 25° , E. 179° ; on l'obtient par action du nitrite d'argent sur le chlorhydrate de camphéamine (p. 577). C'est un alcool tertiaire qui se déshydrate facilement avec formation d'un carbure C_9H_{14} (B. 27, R. 126).

Camphényl $C_9H_{15}OH$, F. 84° , réduction de la camphénylone à l'aide de sodium et d'alcool (A. 366, 72).

Alcool fenchylique ou *fenylique* $C_{10}H_{17}OH$, F. 45° , E. 201° , D. 0,933; on l'obtient sous ses deux formes par réduction des *d*- et *l*-fenchones (p. 586). Il possède une odeur pénétrante et extrêmement désagréable. Alcool *L-d*-fenchylique $[\alpha]_D = +10^{\circ}36'$, à partir de la *l*-fenchone et alcool *D-l*-fenchylique $[\alpha]_D = -10^{\circ}35'$, à partir de la *d*-fenchone (A. 284, 331). L'alcool *i*-fenchylique a été trouvé dans la Yellow Pine Oil de *Pinus palustris*. On l'obtient, en outre, à côté d'autres alcools par hydratation du β -pinène (C. 1909 II, 25). Par oxydation, il fournit de la fenchone à côté d'acide oxydihydrofencholéique (p. 587) (B. 42, 2698) et par déshydratation du fenchène.

Chlorures de fenchyle $C_{10}H_{17}Cl$, F. $84-86^{\circ}$; on les obtient par action de PCl_5 ou d' HCl sur l'alcool fenchylique ou fixation d'acide chlorhydrique sur le fenchène (p. 564). Les chlorures de fenchyle de différentes provenances possèdent un pouvoir rotatoire différent et sont très probablement constitués en général par des mélanges de chlorures isomères (secondaire et tertiaire ?). **Bromure de l-fenchyle** $C_{10}H_{17}Br$, E.₁₁ $90-100^{\circ}$ (J. pr. Ch. [2], 62, 1). **Acétate de D-l-fenchyle**, E.₁₀ 88° .

Alcool isofenchylique, F. 62° , E.₁₃ 98° ; son acétate prend naissance comme

l'isobornéol (v. plus haut) par action du mélange acide acétique-acide sulfurique sur le fenchène. Tandis que l'acool fenchylique fournit par oxydation de la fenchone (p. 586), l'alcool isofenchylique conduit à une cétone isomère, l'isofenchone (p. 587).

Alcool isofencholénique $C_{10}H_{17}OH$, E. 218°, $D_{20} 0,927$, $n_D = 1,476$; on l'obtient par réduction à l'aide de sodium et d'alcool de l'amide fencholéniq (p. 569) (A. 284, 337). $KMnO_4$ l'oxyde facilement. Chauffé avec l'acide sulfurique étendu, il se transforme en fenchénol $C_{10}H_{16}O$, E. 183°, $D_{20} 0,925$, $n_D = 1,46108$, composé absolument identique à l'eucalyptol, en dehors de son point d'ébullition.

Thiobornéol $C_{10}H_{17}SH$, F. 63°, E. 95°; il se forme par action du soufre sur le chlorure de bornylmagnésium ainsi que par transformation de l'acide hydro-pinènesulfonique, acide camphanesulfonique $C_{10}H_{17}SO_2H$, F. 64°, que l'on obtient par fixation de SO_2 sur le chlorure de bornylmagnésium. L'acide chromique oxyde le thiobornéol en disulfure de bornyle ($C_{10}H_{17}S_2$), F. 178° qui, par distillation à pression ordinaire, se dédouble en thiobornéol et thiocamphre (p. 572) (B. 39, 3503).

3. Amines. — Elles prennent naissance par réduction du nitrosopinène, des oximes et des nitriles ainsi que par action du formiate d'ammonium sur les cétones.

Bornylamine $C_{10}H_{17}NH_2$; son dérivé formylé s'obtient en chauffant le camphre avec le formiate d'ammonium, la base elle-même prend naissance par réduction de la camphoroxime à l'aide d'alcool et de sodium. Dans cette dernière réaction, on obtient deux bases actives isomères géométriques: la bornylamine, F. 173°, $[\alpha]_D + 45,5^\circ$ et la néobornylamine, F. 180°, $[\alpha]_D = -31,3^\circ$ (C. 1898 II, 300). La bornylamine possède une odeur analogue à celle du camphre et de la pipéridine. La base se dédouble, lorsqu'on la chauffe à 200-210° avec l'anhydride acétique, en fournissant du camphène (A. 269, 347). **Camphylamine** $C_9H_{15}CH_2NH_2$, E. 194-196°; on l'obtient par réduction du nitrile campholéniq. Dérivé benzoylé, F. 77° (B. 20, 485; 21, 1128).

Campholamine $C_{10}H_{19}NH_2$ et **camphélamine** $C_9H_{17}NH_2$, v. acide campholique (p. 577).

Camphène-amine $C_8H_{11} \begin{matrix} \diagup CNH_2 \\ \diagdown CH \end{matrix}$, E. 200 161°, $D_{20} 0,9399$; elle s'obtient par action de la soude caustique sur la chlorocamphénamine qui prend elle-même naissance à partir de l'aminobornéol $C_{10}H_{16}(OH)(NH_2)$, produit de réduction de l'aminocamphre (p. 574) (B. 33, 481). L'acide nitreux réagit sur la camphène-amine en conduisant à un alcool non saturé tertiaire $C_{10}H_{15}(OH)$, F. 102°, le β -isocamphre, qui jouit de propriétés physiques tout à fait analogues à celles du camphre, dont il est l'isomère (A. 343, 59).

Camphénylamine $C_9H_{13}NH_2$, F. 91°, E. 185°, réduction de la camphénylone-oxime à l'aide de Na et d'alcool (A. 366, 75).

Camphanediamine $C_{10}H_{16}(NH_2)_2$, masse cirreuse, E. 246°, réduction de la camphre-dioxime (p. 573) ou de l'aminocamphoroxime (C. 1905 II, 178).

La fenchylamine et la fencholène-amine possèdent entre elles les mêmes relations que la bornylamine et la camphylamine.

Fenchylamine, fénylamine $C_{10}H_{17}NH_2$, E. 193°, $D_{20} 0,9095$, connue sous trois modifications qui s'obtiennent en chauffant les fenchones correspondantes avec le formiate d'ammonium ou par réduction de la fenchone-oxime. *D-l-Fenchylamine* $[\alpha]_D = -24,89^\circ$, à partir de la *d*-fenchone; elle fournit par action de l'acide nitreux le *D-l*-fenchène (p. 565) à côté de *d*-limonène (A. 362, 177). Le pouvoir rotatoire de toute une série de dérivés a été déterminé: formyl-, acétyl-,

propionyl-, butyrylfenchyl-amines $[\alpha]_D -36,56^\circ, -46,62^\circ, -53,16^\circ, -53,11^\circ$ (A. 276, 317).

Fenholène-amine $C_9H_{15}.CH_2.NH_2$, E. 21-23, 110-115°, réduction du nitrile fenholénique (A. 261, 138).

Fenchéylamine $C_9H_{17}NH_2$, E. 173°; on l'obtient à partir de l'isocyanate de fenchéyle $C_9H_{17}N:CO$, produit d'action de l'hypobromite de potassium sur l'amide fenholique (p. 386). Son chlorhydrate donne naissance, par distillation sèche, à l'apofenchène C_9H_{16} , E. 443°, $D_{21} 0,7945$ (A. 369, 79; C. 1910 II, 973).

4. Cétones. — Dans les chapitres précédents, nous avons déjà étudié un certain nombre de produits de transformation des cétones $C_{10}H_{16}O$: le camphre et la fénone, dont les propriétés chimiques, sinon la constitution, sont tout à fait analogues. Elles conduisent par réduction au bornéol et à l'alcool fénylique, d'où, inversement, on peut les régénérer par oxydation. Le camphre est connu sous deux modifications actives et une modification inactive, la fénone sous deux modifications actives.

d-Camphre, camphre ordinaire, camphre du Japon $C_{10}H_{16}O$, F. 175°, E. 204°, $[\alpha]_D = +44,22^\circ$ en solution alcoolique (A. 250, 352), $D_{15} 0,985$; il est contenu dans le camphrier *Cinnamomum Camphora* d'où on l'extraît par distillation à la vapeur d'eau et sublimation. On le fabrique artificiellement dans l'industrie par transformation de l'essence de térébenthine (pinène) en bornéol ou isobornéol (p. 555 et 567) et oxydation consécutive à l'aide de $KMnO_4$, ozone, acide nitrique, etc. On l'obtient ainsi sous sa forme inactive. L'oxydation chromique du camphène conduit également au camphre. Le camphre se présente sous forme d'une masse incolore, transparente, qui cristallise dans l'alcool et se sublime facilement en cristaux brillants. Il est très volatil et est utilisé en thérapeutique, ainsi que dans l'industrie du celluloïd et dans la fabrication des poudres sans fumée. Distillé sur P_2O_5 , le camphre donne naissance au p-cymène (p. 66); par ébullition avec l'iode, il fournit du carvacrol $C_{10}H_{14}O$ (p. 212), chauffé à 105-110° avec SO_3H_2 concentré, il fournit de la carvénone (p. 545) à côté de 1,3,4-acétylxylène. L'acide nitrique à l'ébullition l'oxyde en un mélange d'acides, en particulier l'acide *d*-camphorique et l'acide camphoronique. Il se réduit en bornéol et isobornéol (p. 567).

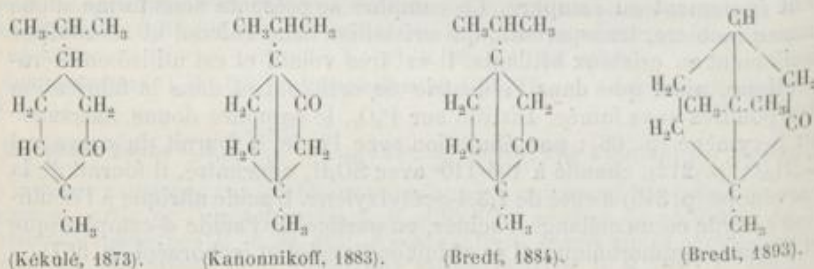
l-Camphre, camphre de matricaire. Contenu dans l'essence de *Matricaria Parthenium*, il est identique au camphre, au signe près du pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -44,22^\circ$. Il se forme par oxydation du *l*-bornéol et du *d*-isobornéol et s'oxyde lui-même en acide *l*-camphorique.

[d+l]-Camphre. F. 178,6°. On l'obtient en mélangeant les *d*- et *l*-camphres, par oxydation de l'*i*-bornéol, de l'*i*-isobornéol et de l'*i*-camphène à l'aide d'acide chromique (B. 42, 1756); il se forme également par racémisation du camphre ordinaire sous l'influence du chlorure d'aluminium (C. 1899 I, 1243).

Constitution du camphre. — La formule du camphre proposée en 1873 par Kékulé expliquait d'une façon satisfaisante la transformation du camphre en p-cymène et en carvacrol. Par contre, elle ne concordait pas avec l'anhydri-sation facile de l'acide camphorique qui aurait ainsi conduit à une chaîne

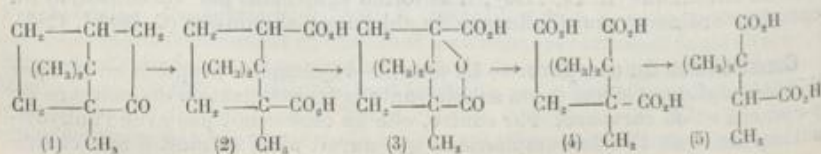
heptatomique, pas plus qu'avec les recherches effectuées sur l'anhydrisation des acides bibasiques acycliques. D'autre part, elle n'expliquait pas davantage les propriétés additives du camphre. Les formules de Kanonnikoff et de Bredt, dans lesquelles les atomes de carbone en para de la chaîne cyclique hexatomique se trouvaient unis directement, répondaient beaucoup mieux aux propriétés du camphre. En particulier, cette formule expliquait facilement la formation de l'anhydride camphorique, qui devenait ainsi comparable à celle de l'anhydride succinique. Baeyer montra en 1893 que l'anhydride camphorique, fondant plus haut que l'acide libre correspondant, renferme vraisemblablement la chaîne fermée d'un anhydride n-glutarique (A. 276, 265).

L'acide camphorique ne constitue pas le seul produit d'oxydation du camphre; il s'oxyde ultérieurement lui-même en acide camphanique et acide camphoronique. J. Bredt parvint à identifier l'acide camphoronique (p. 585) avec l'acide α,α,β -triméthyltricarballoylique; sous l'influence de la chaleur, il se dédouble effectivement en anhydride triméthylsuccinique, acide isobutyrique, acide carbonique, eau et carbone, tandis que, d'autre part, par fusion alcaline de l'acide camphoronique, lactone de l'acide oxycamphoronique à laquelle il donne facilement naissance, on obtient intégralement de l'acide triméthylsuccinique et de l'acide oxalique. Il résulte de là que le squelette carboné de l'acide camphoronique et aussi par suite celui de l'acide triméthylsuccinique doit se trouver contenu dans l'acide camphanique, l'acide camphorique et le camphre. La formule indiquée par Bredt en 1893 (B. 26, 3047) peut se déduire de la formule de Kékulé en faisant tourner le groupement isopropyle de 180° jusqu'à ce qu'il vienne se placer à l'intérieur de la chaîne cyclique hexatomique et en unissant ensuite l'atome de carbone médian de ce groupement aux deux atomes de carbone en para de la chaîne hexatomique, l'atome d'H devenu libre se fixe sur la double liaison rompue :



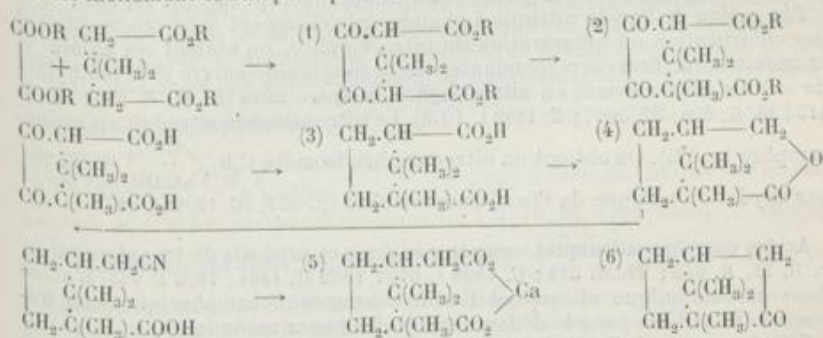
La position du groupement CO se trouve déterminée par la transformation du camphre en carvacrol (p. 212).

Le schéma suivant rend compte de l'oxydation du camphre (1) en acide camphorique (2), acide camphanique (3) et acide camphoronique (4) ainsi que du dédoublement de ce dernier acide en acide triméthylsuccinique (5) caractérisé, d'autre part, dans les produits d'oxydation directe du camphre (B. 26, 2337) :



La synthèse de l'acide camphorique (Kommpa) complétée par la transformation de cet acide en camphre (Haller) constitue une synthèse totale du camphre qui s'accorde également d'une manière satisfaisante avec la constitution précédente (A. 370, 209).

L'éther oxalique se condense avec l'éther ββ-diméthylglutarique sous l'influence de l'éthylate de sodium en donnant naissance à l'éther dicétoapocamphorique (1) qui, par méthylation à l'aide d'iodure de méthyle et de sodium en solution alcoolique, se transforme en éther dicétocamphorique (2); l'acide correspondant se réduit, en passant par l'intermédiaire des acides dioxo-, déhydro- et bromocamphoriques, en un mélange d'acides cis- et trans-[d+l]-camphoriques (3) que l'on parvient à séparer grâce à la façon différente dont ils se comportent lorsqu'on tente de les anhydryser. L'anhydride cis-camphorique se réduit par l'amalgame de sodium en une lactone, la campholide (4) qui se combine au cyanure de potassium en donnant naissance au nitrile de l'acide homocamphorique (5). L'acide homocamphorique, que l'on obtient également par saponification et dédoublement du camphre cyané, fournit facilement le camphre par distillation de son sel de calcium (6):



L'acide [d+l]-camphorique pouvant être dédoublé par l'intermédiaire de son sel de cinchonidine en acides d- et l-camphoriques, la synthèse du camphre droit actif se trouve également réalisée.

Sur une deuxième synthèse de l'acide i-camphorique, v. Perkin et Thorpe. C. 1906 II, 244.

Stereoisomérisie de la molécule du camphre, v. A. 316, 196¹.

De cette formule du camphre dérivent les formules du bornéol, du camphène et d'un grand nombre d'autres combinaisons qui possèdent des relations étroites avec le camphre. La connaissance exacte des relations qui unissent le camphre et ses produits de transformation est rendue parfois très difficile par la production de transpositions intramoléculaires qui se manifestent, en particulier, sous l'influence de réactifs acides (v. acide β-campholénique, acide β-campholytique etc.).

Produits de transformation du camphre. — Le chlore et le brome réagissent sur le camphre en donnant naissance à des camphres mono- et dihalogénés: α- et β-d-chlorocamphre, camphre α et β-chloré, F. 92° et 100°. α- et β-Dichlorocamphre, camphre α et β-dichloré, F. 93° et 77°, α- et β-bromocamphre.

¹ J. Bredt. Ueber die räumliche Configuration des Camphers und einiger seiner wichtigsten Derivate. Leipzig, 1905.

camphre α - et β -bromé, F. 76° et 61°; par action du sodium sur le bromocamphre, on obtient le dicamphre (C₁₀H₁₂O)₂ et la dicamphènedione (C₁₀H₁₂O)₂, (v. C. 1898 I, 295 et B. 37, 1569). L' α -bromocamphre traité par Mg en milieu étheré fournit le bromure de camphre-magnésium qui constitue le point de départ d'un grand nombre de synthèses (B. 36, 2608; 37, 749). α - et β -Dibromocamphre, camphre α - et β -dibromé, F. 61° et 115° (v. C. 1897 II, 76); dédoublement de l' α -dibromocamphre, v. C. 1900 I, 198. α -Iodocamphre, camphre α -iodé, F. 43°; on l'obtient par saponification de l'iodoformylcamphre (p. 576) ou action de l'iode sur le camphre sodé (p. 574). α -Diiodocamphre, camphre α -diiodé, F. 109°, action de l'iode sur une solution alcoolique-alcaline de formylcamphre (B. 37, 2156).

PCl₅ réagit sur le camphre en donnant naissance à divers dichlorures de camphre, dichlorocamphanes C₈H₁₄ $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CCl}_2 \end{matrix}$ qui, agités avec SO₂H₂ concentré, se transforment facilement, par rupture du pont, en carvénone (p. 545).

Le camphre chauffé avec le sulfure d'ammonium alcoolique fournit un mélange de sulfures qui conduisent par distillation au thiocamphre C₁₀H₁₆S, cristaux rouges, F. 119°, E.₁₂ 104° et au thiobornéol (p. 568) (B. 36, 863).

Par action de l'acide nitrique à chaud sur le chloro- et le bromocamphre et par chloruration ou bromuration du nitrocamphre, on obtient les chloro- et bromonitrocamphres correspondants, que le couple zinc-cuivre ou le méthylate de sodium transforment en nitrocamphre, camphre nitré (B. 22, R. 266; 23, R. 115; 29, R. 270; 37, 2077; C. 1899 I, 1078). Le nitrocamphre se réduit en aminocamphre (p. 574). On obtient un nitrocamphre isomère C₈H₁₄ $\begin{matrix} \text{CNO}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C(OH)} \end{matrix}$ (?), F. 70°, par oxydation nitrique de l'isonitrosocamphre (p. 573) (C. 1902 II, 897).

Acides camphresulfoniques, camphres sulfonés et produits de transformation, v. B. 28, R. 643; 29, R. 512; C. 1898 I, 619; 1902 II, 1464; 1903 I, 923. L'acide *d*-camphresulfonique et surtout l'acide *d*-bromosulfocamphorique sont fréquemment utilisés pour le dédoublement des bases racémiques.

Camphoroxime C₁₀H₁₆:NOH, F. 118°, E. 249° (A. 259, 331); elle fournit par réduction la bornylamine. L'hypobromite de potassium transforme la camphoroxime en bromonitrocamphane C₈H₁₄ $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CBr(NO}_2) \end{matrix}$, F. 220°, qui se réduit lui-même en nitrocamphane C₁₀H₁₇.NO₂, F. 148° (C. 1900 I, 544). L'acide nitreux réagit sur la camphoroxime en fournissant le nitrate de l' α -camphorimine C₈H₁₄ $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C:NH} \end{matrix}$ (?), F. vers 95°, isomère de la β -camphorimine (v. plus loin) et de la camphène-amine (p. 568); il se forme simultanément, dans cette réaction, un composé C₁₀H₁₆N₂O₂, F. 43°, désigné sous le nom de pernitrosocamphre ou camphénylnitrimine; ce composé est isomère des camphredioximes (p. 573) et se transforme facilement par action de l'acide sulfurique en une cétone isomère du camphre (B. 29, 2807; C. 1905 II, 623). La camphoroxime et la camphrephénylhydrazone, E.₁₇ 210°, peuvent se préparer facilement aussi à partir du thiocamphre (v. plus haut) (B. 36, 868).

β -Camphre, bornylone C₈H₁₄ $\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$, F. 185°, E. 214°, isomère de position du camphre; on l'obtient par action des acides sur la β -camphorimine C₈H₁₄ $\begin{matrix} \text{C:NH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ que l'on obtient elle-même à partir de l'azide de l'acide bornylénecarbonique (p. 575) par la transposition de Curtius. Elle se forme également en petite

quantité par oxydation chromique de l'acide α -oxycamphane-3-carbonique (p. 573) (*Ch. Ztg.* **35**, 765).

Camphoquinone C_8H_{14} $\begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix}$, F. 198°; on l'obtient par action de l'acide sulfurique à l'ébullition, de l'acide nitreux ou du bisulfite de soude sur l'isonitrosocamphre, ainsi que par oxydation de l'acide camphocarbonique (*B.* **27**, 1447). Elle est analogue aux quinones et aux α -dicétones; possède une odeur sucrée caractéristique, est entraînable par la vapeur d'eau et se sublime en aiguilles jaune d'or vers 50-60° (*A.* **274**, 71). La camphoquinone se transforme facilement, sous l'influence de différents réactifs, en dérivés de l'acide camphorique (v. *B.* **30**, 637, 659). L'acide sulfurique concentré la transforme en un acide cétonique $C_{10}H_{16}O_3$; l'acide sulfurique fumant détermine, par contre, à 0° une transposition de la camphoquinone par ouverture du pont isopropylique (v. p. 577) et énolisation d'un groupement cétonique (*B.* **35**, 3829).

Isonitrosocamphre, camphre isonitrosé C_8H_{14} $\begin{matrix} \diagup C:N.OH \\ \diagdown C:O \end{matrix}$; deux formes, F. 153° et 114° (*C.* 1908 I, 1270); on l'obtient par action du nitrite d'amyle et de l'éthylate de sodium sur le camphre. L'acide sulfurique concentré le transforme en imide de l'acide camphorique (*B.* **26**, 241), le chlorure d'acétyle, PCl_3 ou le carbonate de soude et l'anhydride acétique en mononitrile de l'acide camphorique (*B.* **29**, R. 651), le zinc et les acides étendus en aminocamphre (*A.* **274**, 71). **Camphoquinone-phénylhydrazone** C_8H_{14} $\begin{matrix} \diagup C:NNHC_6H_5 \\ \diagdown CO \end{matrix}$, F. 155°; on l'obtient à côté de sa

forme tautomère C_8H_{14} $\begin{matrix} \diagup C:N:NC_6H_5 \\ \diagdown C(OH) \end{matrix}$, F. 180°, par action du chlorure de diazobenzène sur l'acide camphocarbonique (p. 574) (*B.* **32**, 1995; comp. *C.* 1902 II, 210). **Biscamphanone-azine, azocamphénone** C_8H_{14} $\begin{matrix} \diagup C:N:N:C \\ \diagdown CO \quad OC \end{matrix}$ C_8H_{14} , F. 222°; on l'obtient par action de l'hydrazine sur la camphoquinone et, à côté de camphénone, par action de la chaleur sur l'azocamphre (p. 574) (*B.* **27**, R. 892; *C.* 1897 II, 761).

Camphredioximes, α -dioxime, F. 201°, β -dioxime, F. 248°; on les obtient par action de l'acétate d'hydroxylamine sur l'isonitrosocamphre. γ -Dioxime, F. 135°, action de l'hydroxylamine libre sur l'isonitrosocamphre; elle se transforme par fusion en δ -dioxime, F. 199°. Les dioximes se différencient par leur pouvoir rotatoire (*C.* 1903 I, 1352); elles fournissent par oxydation un peroxyde $C_{10}H_{16}N_2O_2$, F. 144°. Elles prennent également naissance par action de l'hydroxylamine sur le bromopernitrosocamphre, produit de bromuration du pernitosocamphre (v. plus haut) (*C.* 1900 II, 574).

α -Oxycamphre C_8H_{14} $\begin{matrix} \diagup CHOH \\ \diagdown CO \end{matrix}$, F. 203-205°; on l'obtient par réduction de la camphoquinone (v. plus haut) à l'aide d'acide acétique et de poudre de zinc; il se laisse facilement alcooyer et aciduler; l'amalgame de sodium le réduit en camphre, le sodium et l'alcool en **camphoglycol** C_8H_{14} $\begin{matrix} \diagup CHOH \\ \diagdown CHOH \end{matrix}$, F. 231°. Ce camphoglycol est isomère du camphéneglycol (p. 562) que l'on obtient par oxydation permanganique du camphène et doit être considéré comme le glycol correspondant au bornylène (p. 564). Par oxydation, l'oxycamphre régénère la camphoquinone (*B.* **35**, 3844). **Camphérol** $C_{10}H_{16}O_2$, F. 197-198°, composé probablement isomère de l' α -oxycamphre; il est contenu dans l'urine de chien

après absorption répétée de camphre, sous forme de dérivé de l'acide glycuronique (B. 30, 660).

Aminocamphre C_8H_{11} $\begin{matrix} \text{CH.NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}$ E. 244°; on l'obtient par réduction du nitrocamphre et de préférence de l'isonitrosocamphre (v. ce nom), sous forme d'une masse paraffinique à odeur de poisson; il se condense à la longue en dihydrocamphènepyrazine C_8H_{11} $\begin{matrix} \text{CH-N=C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C=N-CH} \end{matrix}$ C_8H_{11} , F. 116° et, comme toutes les α -aminocétones, peut être avantageusement utilisé à la formation de chaînes hétérocycliques (comp. A. 313, 25). Chlorhydrate d'aminocamphre, F. 224°; il jouit de propriétés toxiques analogues à celles du curare, mais notablement plus faibles. Dérivé acétylé, F. 122°. Ether camphérylglycocollique $C_{10}H_{13}O.NHCH_2CO_2C_2H_5$, toxique (A. 307, 207; B. 31, 3260; 32, 1538; 35, 3657).

Camphérylcarbamide C_6H_7 $\begin{matrix} \text{CH.NHCONH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}$, F. 169°, action du cyanate de potassium sur l'aminocamphre; elle fournit par action de l'acide nitreux l'isocyanate de camphéryle $C_{10}H_{13}O.N:C:O$, F. 77°, substance très active à partir de laquelle on obtient de nombreux dérivés du camphre. **Camphérylsénevol** $C_{10}H_{13}O.N:C:S$, F. 106,5° (C. 1908 I, 257).

Azocamphre. monocétoazocamphoquinone C_8H_{11} $\begin{matrix} \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$, F. 74°, cristaux jaunes; on les obtient par action de l'acide nitreux sur le chlorhydrate d'aminocamphre (B. 26, 1718); le sulfite de potassium le transforme en un hydrazinosulfonate que l'acide chlorhydrique concentré dédouble en hydrazine et camphoquinone (B. 29, R. 4115).

Camphénone C_8H_{13} $\begin{matrix} \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}$ (?), F. 168-170°, on les obtient à côté d'azocamphénone par action de la chaleur sur l'azocamphre. Elle possède une odeur analogue à celle du camphre. Oxime, F. 132° (B. 27, R. 590). Action du brome et de l'acide bromhydrique sur la camphénone v. B. 29, R. 4108.

L'introduction de groupements carbonés dans la molécule du camphre peut être réalisée soit à l'aide de camphre sodé ($C_{10}H_{15}O$)Na (action du sodium ou de l'amidure de sodium sur le camphre), soit à l'aide de bromure de camphre-magnésium ($C_{10}H_{15}O$)MgBr (action du magnésium sur l' α -bromocamphre en milieu étheré, benzénique, toluénique), etc. Les alcoylhalogènes, CO_2 , (CN) $_2$, les éthers-sels, les chlorures ou anhydrides d'acides, les aldéhydes et les cétones réagissent sur ces composés en substituant les atomes d'H du complexe $-CH_2-CO-$ du camphre par les radicaux $-CH_3$, $-CO_2H$, $-CN$, $-COR$, $-CH(OH)R^1$, $-C(OH)RR^1$, $=CHR$; les produits qui prennent ainsi naissance sont susceptibles de participer à un grand nombre de réactions.

Acide d-camphocarbonique C_8H_{11} $\begin{matrix} \text{CHCO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}$, F. 128° (dégagement de CO_2), action de CO_2 sur le camphre en présence de sodium ou mieux d'amidure de sodium en milieu benzénique ou action de CO_2 sur le bromocamphre en présence de Mg en milieu étheré (B. 36, 668, 1305). L'acide et ses éthers sels: éther méthylique, E.₁₃ 155-160°, éther éthylique, E.₂₁ 167°, fournissent avec $FeCl_3$ des colorations vertes et bleues. Les éthers, traités par Na et les iodures alcooliques, conduisent à des éthers alcoylcamphocarboniques: **méthylcamphocarbonate de méthyle** C_8H_{11} $\begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}$, F. 87° (acide: F. 104°)

(décomp.), **éthylcamphocarbonate d'éthyle**, E. 165° : ces éthers sont assez difficilement saponifiables. Les chlorures, bromures et iodures d'acides réagissent sur les éthers camphocarboniques sodés en donnant naissance à des

dérivés O-acidylés $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CCO_2R \\ \diagdown COCO.R \end{matrix}$; par contre, le chlorure d'acide benzènesulfonique fournit, à côté d'acide benzènesulfonique, des **éthers α -chlorocamphocarboniques** ; les **éthers α -bromo-** et **α -iodocamphocarboniques** $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CXCO_2R \\ \diagdown CO \end{matrix}$

s'obtiennent aussi très facilement (B. 36, 1732). La phénylhydrazine réagit sur l'éther camphocarbonique en fournissant deux camphophénylpyrazolones isomères (B. 32, 1987).

L'acide camphocarbonique conduit, par réduction électrolytique en milieu alcalin, aux **acides cis- et trans-bornéolcarboniques** $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CHCOOH \\ \diagdown CHOH \end{matrix}$,

F. 101° et 171° ; l'oxydation permanganique transforme l'acide cis *seul* et l'oxydation nitrique les *deux* acides cis- et trans- en acide camphorique. Le chlorure d'acétyle réagit sur les deux acides en donnant naissance au dérivé acétylé de l'acide trans, F. 123°. Les deux acides se déshydratent, l'acide cis- beaucoup plus facilement que l'acide trans, en **acide bornylène-**

carbonique $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CCOOH \\ \diagdown CH \end{matrix}$, F. 113°, E. 158°. Ce dernier fixe HCl ou HBr en

milieu acétique en donnant naissance aux acides β -chloro- et respectivement β -bromohydrobornylénecarboniques, F. 85° et 91° ; les sels alcalins de ces derniers acides conduisent, par ébullition de leurs solutions aqueuses, d'une part à du bornylène, d'autre part à des produits qui en dérivent par isomérisation ; cette réaction constitue un procédé de préparation du bornylène pur (p. 564). L'acide β -bromohydrobornylénecarbonique hydrogéné par l'amalgame de potassium et l'acide bornylénecarbonique par l'hydrogène et le palladium fournissent tous deux l'**acide camphane-5-carbonique** $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CHCO_2H \\ \diagdown CH_2 \end{matrix}$, F. 91°, iso-

mère de position de l'**acide camphane-6-carbonique**, *acide hydropinénecarbonique* $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CHCOOH \end{matrix}$, F. 73°, qui se forme par fixation directe de CO₂ sur le chlorure de bornylmagnésium (A. 366, 1 ; B. 38, 3799).

Le nitrile de l'acide camphocarbonique, le **cyanocampbre** ou *campbre cyané*,

$C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CHCN \\ \diagdown CO \end{matrix}$ F. 127°, s'obtient par fixation de cyanogène sur le campbre sodé ou,

à côté de son oxime, par action du chlorhydrate d'hydroxylamine à chaud sur l'oxyméthylénecampbre (v. plus loin) (A. 281, 349). Les iodures alcooliques réagissent sur le campbre sodé en donnant naissance à un mélange d'O- et

de C-alcoylcyanocampbres $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup C.CN \\ \diagdown COR \end{matrix}$ et $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup C(R)CN \\ \diagdown CO \end{matrix}$ (C. 1903 I, 1085) ; ce

dernier composé conduit par saponification et départ de CO₂ aux alcoyl-campbres : **méthylcampbre** $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CH.CH_3 \\ \diagdown CO \end{matrix}$, F. 38°, $[\alpha]_D + 27^\circ$; le méthylcampbre

se bromure en fournissant le méthylbromocampbre qui, par action d'une solution alcoolique de potasse, perd HBr en donnant le **méthylénecampbre** (C₁₀H₁₆O):CH₂, F. 30-35°, E. 218°, $[\alpha]_D + 127^\circ$ (C. 1903 I, 974) ; l'**éthylcampbre**, E. 226-229°, $[\alpha]_D + 40^\circ$, conduit par un traitement analogue à l'**éthylidène-campbre** (C₁₀H₁₆O):CHCH₃, E. 110-115°, $[\alpha]_D + 113^\circ$ (C. 1904 I, 948).

Diméthylcamphre C_8H_{14} $\begin{matrix} \text{C(CH}_3)_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$, E.₁₁ 106°, liquide mobile à odeur à la fois de camphre et de menthe; on l'obtient par action d'amidure de sodium et d'iode de méthyle sur le camphre en milieu étheré ou benzénique; chauffé avec $NaNH_2$, il se dédouble en amide de l'acide diméthylcamphorique, F. 74° (v. fenchone) (C. 1909 II, 442).

Oxyméthylèncamphre, formylcamphre C_8H_{14} $\begin{matrix} \text{C:CHOH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$, F. 80°, E.₂₈ 138°; on l'obtient par condensation du camphre sodé ou du bromure de camphre-magnésium avec l'éther formique, ainsi que par action du méthylate de sodium exempt d'alcool sur les camphres α -monohalogéné et dihalogéné (B. 37, 2069); l'oxyméthylèncamphre est un acide fort; éther oxyde méthylique ($C_{10}H_{16}O$): CH_3OCH_2 , F. 40°, E. 262°; acétate ($C_{10}H_{16}O$): CH_3COCH_2 , F. 63°, E. 290-293°; PCl_5 fournit un chlorométhylèncamphre ($C_{10}H_{16}O$): $CHCl$, E.₁₆ 119°; le brome et l'iode réagissent en milieu neutre en donnant naissance aux bromo- et iodoformylcamphre, F. 44° et 68°. HCN naissant fournit la cyanhydrine ($C_{10}H_{16}O$) $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CN} \end{matrix}$, F. 122°, qui, par action de l'anhydride acétique à l'ébullition, conduit au cyanométhylèncamphre ($C_{10}H_{16}O$): $CHCN$, F. 46°, E. 280°.

nitrile de l'acide camphométhylèncarbonique ($C_{10}H_{16}O$): $CHCO_2H$, F. 101° (A. 281, 306). Le formylcamphre, réduit par le sodium et l'alcool, fournit deux camphylglycols isomères C_8H_{14} $\begin{matrix} \text{CH.CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CHOH} \end{matrix}$, glycol cis, F. 87°, glycol trans, F. 118°.

$KMnO_4$ oxyde le glycol trans en acide trans-bornéolcarbonique (p. 575) tandis que le glycol cis conduit, dans les mêmes conditions, à l'acide camphorique avec formation intermédiaire d'acide cis-bornéolcarbonique instable vis-à-vis de $KMnO_4$ (A. 366, 62).

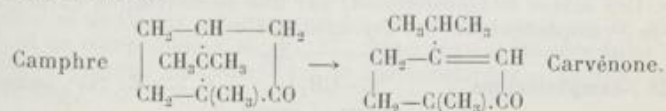
Les acidylcamphres homologues C_8H_{14} $\begin{matrix} \text{C:C(OH)R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$ (formes desmotropes : C_8H_{14} $\begin{matrix} \text{CH.COR} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$ et C_8H_{14} $\begin{matrix} \text{C.COR} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{COH} \end{matrix}$) prennent naissance par condensation du bromure de camphre-magnésium avec les éthers-sels, les chlorures ou anhydrides d'acides; il se forme simultanément dans cette réaction des dicamphérylalcylcarbinols ($C_{10}H_{16}O$)₂C(OH).R (B. 36, 2633; 37, 762); on obtient également les acidylcamphres par action des dérivés alcylmagnésiens sur la cyanocamphre (C. 1906 I, 1468). **Acétyl-, propionyl-, butyryl-, i-valérylcampbres**, E.₁₁ 118°, 129°, 132°, 141-148°. **Benzoylcampbre**, 2 modifications : F. 87-88° et F. 89°; on l'obtient aussi par condensation du chlorure de benzoyle avec le camphre sodé en milieu toluénique (C. 1903 I, 233, 438).

Le bromure de camphre-magnésium se condense avec les aldéhydes et les cétones en milieu étheré en donnant naissance à des alcools secondaires et tertiaires, qui subissent très facilement une déshydratation partielle. **Campérylméthylcarbinol** ($C_{10}H_{16}O$) $\begin{matrix} \text{CH(OH)CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$, E. 223-226°; on l'obtient en petite quantité, à côté d'acétylcampbre (v. plus haut) par condensation du bromure de camphre-magnésium avec l'acétaldéhyde (v. plus haut); la benzaldéhyde condensée avec le bromure de camphre-magnésium donne naissance uniquement au benzoylcampbre. Par contre, le camphre sodé fournit, par condensation avec la benzaldéhyde, le **benzylidèncampbre** ($C_{10}H_{16}O$): CHC_6H_5 , F. 96°, qui prend également naissance par réduction du benzoylcampbre et conduit à son tour, par réduction plus profonde, au **benzylcampbre** ($C_{10}H_{16}O$) $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$, F. 128°, tandis que HBr à chaud le transforme, par ouverture de la chaîne, en

acide benzylidèncamphorique C_9H_{14} $\begin{matrix} \text{CH:CHC}_6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{matrix}$; un certain nombre d'autres aldéhydes aromatiques se condensent avec le camphre sodé de la même manière que la benzaldéhyde elle-même (C. 1904 II, 418). Par combinaison de l'acétone avec $(C_{10}H_{15}O)MgBr$, on obtient un **camphéryldiméthylcarbinol** $(C_{20}H_{30}O)C(OH)(CH_3)_2$, F. 88°, E. 210-215°, qui, sous l'influence de SO_2H_2 étendu à l'ébullition, fournit l'**isopropylidèncamphre** $(C_{10}H_{14}O):C(CH_3)_2$, E. 200-204°. **Camphéryldiphénylcarbinol** $(C_{16}H_{20}O):C(OH)(C_6H_5)_2$, F. 122°, condensation de la benzophénone avec $(C_{10}H_{15}O)MgBr$ (B. 36, 2627).

L'éther oxalique se condense avec le camphre en présence d'éthylate de sodium en donnant naissance à l'éther de l'acide **camphoroxalique** C_9H_{14} $\begin{matrix} \text{CH.COCOOH} \\ \text{CO} \end{matrix}$, F. 88°, dont on a préparé et étudié toute une série de dérivés (C. 1900 I, 905; 1904 II, 544; 1908 I, 1182).

Ouverture de la chaîne cyclique du camphre. — L'ouverture de la chaîne du camphre peut, dans une première phase, s'effectuer dans deux sens différents, par rupture (*redressement*) du pont isopropylique du camphre qui se trouve en très forte tension moléculaire (v. p. 3) ou par rupture de la chaîne à l'endroit du groupement carbonyle du camphre, ce qui conduit à des dérivés de la chaîne pentatomique *camphocéanique*, chaîne cyclique préexistant dans la molécule du camphre (v. A. 299, 162). Les transformations du camphre en cymène, carvacrol et carvénone (p. 545) sont des exemples du premier dédoublement :



On trouve un exemple de dédoublement analogue dans la transformation de la camphoquinone (p. 573) sous l'influence de l'acide nitrique fumant (l. c.); v. également dédoublements analogues des chaînes de la carone et du pinène (p. 552, 554).

Au deuxième mode d'ouverture appartiennent les transformations du camphre en acide camphorique, acide campholéniqne et acide camphorique.

a) **Acide camphorique** C_9H_{14} $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ F. 107° (actif), F. 109° (inactif); on l'obtient en chauffant le camphre, le bornéol ou l'isobornéol avec la potasse caustique à 250-280° (B. 28, R. 376; C. 1909 I, 1562). L'acide nitrique à l'ébullition l'oxyde en acide camphorique et acide camphoronique (B. 27, R. 752); d'autre part, on peut régénérer l'acide camphorique à partir de l'acide camphorique, en réduisant l'anhydride correspondant en α -campholide (p. 584) qui se transforme facilement, par action de HBr, en acide bromocamphorique; il suffit ensuite de chauffer ce dernier acide à 50-60° avec de la poudre de zinc (C. 1900 I, 603). V. également acide benzylidèncamphorique (p. 576). **Anhydride**, F. 58° (actif), F. 66° (inactif). **Chlorure**, F. 222°; il se décompose lorsqu'on le chauffe avec P_2O_5 en HCl, CO et campholéne (p. 579). **Amide**, F. 79° (active), F. 90° (inactive). **Nitrile**, F. 72°, E. 218°; la réduction le transforme en campholamine $C_{16}H_{23}NH_2$, E. 240°. L'amide traitée par le brome et les alcalis fournit l'isocyanate de camphéyle, E. 201°, à partir duquel on obtient la camphélamine $C_9H_{17}NH_2$, F. 43°, E. 175° (B. 26, R. 21; 27, R. 126). **Acide isocamphorique**, v. B. 29, R. 356.

b) La chaîne fermée de la camphoroxime s'ouvre très facilement sous l'action des acides minéraux et l'on obtient les nitriles α - et β -campholéniques, l'isoaminocamphre et la lactone dihydrocampholénique.

Acide α -campholénique $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) \quad \text{COOH} \end{array}$, E. 256°, D_{19} 0,992, optiquement actif, $n_D = 1,47125$. Le nitrile correspondant, E. 226°, se forme par déshydratation de la camphoroxime sous l'influence de l'acide sulfurique étendu ou du chlorure d'acétyle; ce nitrile fournit par réduction l' α -camphylamine $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NH}_2$, E. 195°; par saponification à l'aide de potasse alcoolique, il fournit l'amide α -campholénique, F. 130° qui, traitée par les hypobromites alcalins, donne elle-même naissance à l'homologue inférieur de la camphylamine: l' α -aminocampholène $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NH}_2$, E. 185° (C. 1899 II, 385) et, par saponification ultérieure, à l'acide campholénique. KMnO_4 oxyde l'acide campholénique en **acide α -dioxidihydrocampholénique** $\text{C}_9\text{H}_{15}(\text{OH})_2\text{CO}_2\text{H}$, F. 144° (v. p. 556); il se forme simultanément dans cette réaction un acide cétonique, l'**acide l-pinonique**, F. 99° (B. 33, 2661) qui conduit à des produits de dédoublement analogues à ceux que fournit l'acide pinonique obtenu par oxydation du pinène (p. 556). L'oxydation chromique de l'acide α -campholénique ou de l'acide dihydrodioxycampholénique donne naissance à l'**acide isocétocamphorique** $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5 = \text{CH}_3\text{CO.C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, puis à l'**acide isocamphoronique** $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, F. 167° (A. 289, 19; C. 1899 II, 833); ce dernier acide, chauffé avec SO_2H_2 concentré, perd CO en se transformant en acide terpénylique (p. 557) (B. 29, 3006). L'acide campholénique est stable vis-à-vis des alcalis. Les acides le transforment, par une isomérisation caractéristique, en acide β -campholénique (Ch. Ztg. 1900, 858):

Acide β -campholénique $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad | \\ \text{CH}_2-\text{C}:(\text{CH}_3)_2 \quad \text{COOH} \end{array}$, F. 52°, E. 245°, isomérisation

de l'acide α -campholénique (v. ci-dessus). L'acide β -campholénique ne renfermant pas d'atome de carbone asymétrique est optiquement inactif. Son nitrile, E. 220-230°, s'obtient par action des acides forts (III concentré) sur la camphoroxime et fournit, par réduction, de la β -camphylamine, E. 197°, et, par saponification, une amide, F. 86°, que le brome et les alcalis transforment en β -aminocampholène (C. 1899 II, 385). KMnO_4 oxyde l'acide β -campholénique en fournissant un dioxyacide, F. 146° et en même temps un acide huileux qui se transforme facilement en **isocamphorone** $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, E. 217°. L'acide chromique oxyde l'acide β -campholénique en **acide γ -acétylisocaproïque** $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, F. 48° qui, par oxydation plus profonde, se dédouble à son tour en fournissant l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylglutarique puis l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylsuccinique. Ces mêmes produits de dédoublement prennent naissance à partir de l'isocamphorone (B. 30, 242; Bull. Soc. chim. (3) 19, 565). Chauffé avec du brome, l'acide campholénique donne naissance, par une réaction caractéristique, à l'acide 1,3,4-xylylacétique (B. 29, R. 643).

Lactone β -dihydrocampholénique, F. 30°, E. 256°, lactone correspondant à l'acide β -campholénique; elle se forme dans la décomposition de la camphoroxime sous l'influence des acides forts, comme produit principal ou comme produit secondaire de la réaction et s'obtient également par action des acides minéraux sur les deux acides campholéniques ainsi que sur l'isoaminocamphre. On la prépare synthétiquement par action de CH_3MgI sur l'éther

3,3-diméthylecyclopentanone-acétique $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R} \\ | \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad | \\ \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ (C. 1908 I, 1056).

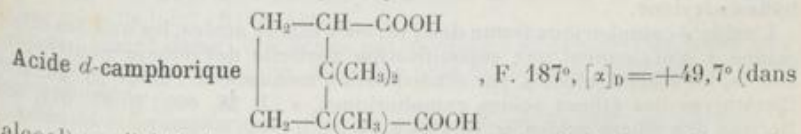
L'acide chromique l'oxyde en lactone oxydihydrocampholéniq. F. 144° (B. 30, 404).

Isoaminocamphre C₁₀H₁₇ON, E. 254°; on l'obtient à côté des composés précédents par action des acides forts sur la camphoroxime, ainsi que sur les amides et nitriles campholéniq. Il semble qu'il contienne un groupement amine primaire et il est très analogue à l'aminocamphre isomère (p. 574); il se transforme facilement en lactone dihydrocampholéniq. (B. 30, 324).

Acide α-dihydrocampholéniq. C₁₀H₁₈O₂, E. 160°; le nitrile correspondant, E. 223°-228°, s'obtient par action de la chaleur sur la camphorimine isomère, au contact de l'air (p. 572) (B. 33, 1929). Par bromuration et départ consécutif d'HBr, on obtient un acide isomère des acides campholéniq. (C₉H₁₄):CHCOOH, F. 70°, que l'oxydation permanganique transforme en 2,3,3-triméthylcyclopentanone, F. 163° (C. 1902 I, 585).

Campholène $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3) \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CCH}_3$ (?), E. 134°; on l'obtient à partir des acides α- ou mieux β-campholéniq., par élimination de CO₂ sous l'action de la chaleur et, d'autre part, par action de P₂O₅ sur l'acide camphorique ou sur son chlorure d'acide. On le prépare synthétiquement par action de CH₃MgI sur la 1,1,4-triméthylcyclopentanone-5 et déshydratation du tétraméthylcyclopentanol formé (C. 1907 II, 2050). Il est optiquement inactif et s'oxyde en acide β,β-diméthyllévulique CH₃COC(CH₃)₂CH₂COOH et acide αs-diméthylsuccinique. Dibromure de campholène, F. 97°. Le campholène, chauffé avec HI à 280°, fournit de l'hexahydropseudocumène par une réaction analogue à celle qui permet de passer de l'acide β-campholéniq. à l'acide xylylacétique (B. 30, 594) et de l'acide camphorique au tétrahydroisoxylène (B. 26, 3053). On obtient un campholène C₉H₁₆, E. 137°, probablement isomère du précédent, à côté de carvacrol, en soumettant le chlorocamphre à l'action de ZnCl₂ (B. 26, II, 492).

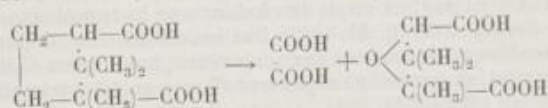
c. **Acide camphorique; produits de transformation et de dédoublement.**
On connaît quatre acides camphoriques actifs et deux acides inactifs:



l'alcool); on l'obtient par oxydation nitrique, à chaud, du *d*-camphre ou de l'acide camphorique (A. 163, 323). Cet acide a été étudié en détail précisément par suite de la facilité avec laquelle on le prépare. Chauffé au-dessus de son point de fusion ou traité par le chlorure d'acétyle (A. 226, 1), il fournit l'anhydride correspondant, F. 221°, E. 270°. Synthèse de l'acide camphorique, v. p. 571.

L'acide camphorique fondu avec la potasse ou la soude caustique donne naissance, à côté de toute une série d'acides volatils, aux acides suivants: acide isopropylsuccinique, acide dihydrocamphorique, acide pseudocamphorique et différents autres acides qui n'ont pas encore été étudiés plus en détail (C. 1898 I, 505); l'oxydation nitrique le transforme en acide camphorique et acide dinitrocaproïque $\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NO}_2)_2 \end{array}$, acide diméthylmalonique, acides succinique et oxalique (B. 27, 2092); par oxydation chromique, on

obtient l'acide camphoronique et l'acide triméthylsuccinique (B. 26, 3048), le brome et l'eau l'oxydent en acide camphanique (p. 582) (B. 28, 2454). L'oxydation permanganique de l'acide camphorique fournit, à côté d'acide oxalique, un acide bibasique caractéristique $C_8H_{12}O_5$, F. 121°, dédoublable en deux isomères optiques et qui fournit, par réduction iodhydrique, l'acide α, β, β -triméthylglutarique et l'anhydride à forme oxyde d'éthylène de l'acide α, β, β -triméthylthioxyglutarique dont la formule et la formation peuvent se représenter de la manière suivante (C. 1900 I, 468) :



Le camphorate de calcium fournit par distillation la camphorone $\text{CH}_2-\text{C}[\text{C}(\text{CH}_3)_2] \text{CO}$, E. 10, 83° (B. 26, 3053); cette réaction ne fournit donc pas seulement une *cétone cyclique* (p. 7), par la méthode de cyclisation habituelle, mais elle détermine simultanément le *redressement* du pont $\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2$ (p. 577). La constitution de la camphorone, établie par l'étude de ses produits d'oxydation, a été définitivement fixée par sa synthèse : condensation de la 2-méthylcyclopentanone (p. 19) avec l'acétone en présence d'éthylate de sodium (C. 1900 I, 604), par son dédoublement inverse sous l'influence de la potasse caustique à chaud (A. 331, 322) et, enfin, par l'action de l'hydroxylamine qui fournit un produit d'addition : la camphorone-hydroxylamine $C_9H_{13}O(\text{NHOH})$, F. 120° (B. 32, 1343). La camphorone, réduite par le sodium et l'alcool, fournit un alcool secondaire, le dihydrocamphorol $C_9H_{17}OH$ qui s'oxyde à son tour, à l'aide de CrO_3 , en dihydrocamphorone $C_9H_{16}O$, E. 184-185° (B. 37, 236), composé identique à la dihydropulégénone (p. 346) et que l'on obtient synthétiquement à partir de l'acide α -méthyl- α -isopropyladipique (C. 1908 I, 1056).

L'acide camphorique chauffé avec HI donne naissance au tétra- et à l'hexahydroisoxylène.

L'acide *d*-camphorique forme deux séries d'éthers acides, les uns, les éthers acides α , s'obtiennent par saponification partielle des éthers neutres, les autres, les éthers acides β , par étherification ménagée de l'acide (B. 26, 289). Electrolyse des éthers acides camphoriques, v. B. 26, 600; R. 87, 614, 688. Dérivés des éthers acides, v. C. 1906 I, 35.

Dichlorure $C_8H_{11} \begin{array}{c} \text{CCl}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ ou $C_8H_{11} \begin{array}{c} \text{COCl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COCl} \end{array}$, E. 15, 140° (B. 23, R. 229).

Diamide $C_8H_{11}C_2O_2(\text{NH}_2)_2$, F. 197°; elle fournit par oxydation à l'aide d'hypobromite de potassium la combinaison $C_{10}H_{16}N_2O_2$, F. 235°, qui est vraisemblablement l'urée d'un acide alcool correspondant à la campholactone (p. 583) (B. 27, R. 894).

Acides camphoramiques, α -F. 177°, et β -F. 180°; l'acide α s'obtient par action de l'ammoniaque sur l'anhydride ou par action de l'acide chlorhydrique sur l'isonitrosocamphre, l'acide β s'obtient par action de la soude caustique sur la camphorimide (B. 29, R. 96; C. 1904 II, 1222). Produits de dédoublement de ces deux acides, v. p. 582.

Imide camphorique, camphorimide $C_8H_{11}(\text{CO})_2\text{NH}$, F. 248°, E. 300°; on l'obtient par distillation de l'anhydride camphorique dans un courant d'ammoniac ou à partir de l'isonitrosocamphre (B. 26, 58, 242; A. 257, 308; 328, 342); par électrolyse en bain sulfurique avec électrodes de plomb, la camphorimide se réduit

en fournissant deux lactames isomères, les **camphidones** $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CO \end{matrix} NH$, α , F. 231°, E. 295°, β -, F. 228°, E. 308°, et finalement une base, la **camphidine** $C_8H_{14}(CH_2)_2NH$, F. 186°, E. 209° (B. 34, 3274). Les α - et β -camphidones prennent également naissance par action de la chaleur sur les chlorhydrates des acides α - et β -aminocamphoniques (v. plus loin) dont les camphidones doivent être considérées comme les lactames (B. 40, 4311). La nitroso- α -camphidone se transforme, lorsqu'on la chauffe avec les alcalis, en α -campholide (p. 584) (B. 38, 3886). **Thiocamphorimide** $C_8H_{14}(CS)_2NH$, F. 135° (C. 1910 I, 1253).

Méthylimide camphorique $C_8H_{14}(CO)_2NCH_3$, F. 41°; on l'obtient en faisant agir l'iode de méthyle sur la camphorimide argentique et en chauffant la méthylisoimide au-dessus de son point de fusion (B. 29, R. 96).

Méthylisoimide camphorique $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup C \\ \diagdown CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup N, CH_3 \\ \diagdown O \end{matrix}$, F. 134°, action du chlorure

d'acétyle ou de PCl_3 sur l'acide camphométhylamique (B. 26, R. 688).

Camphérylhydroxylamine $C_8H_{14}(CO)_2N.OH$, F. 225° (B. 27, R. 893); elle semble être identique au *camphonitrophénol*, qui se forme lui-même par action de l'acide chlorhydrique à l'ébullition sur le nitrocamphre (C. 1899 I, 111).

Mononitrile α -camphorique, *acide cyanolauronique* $C_8H_{14}(CN)COOH$, F. 152°; on l'obtient par action du chlorure d'acétyle, puis de l'ammoniaque sur l'acide α -camphoramique ou par action de l'anhydride acétique ou de PCl_3 sur l'isocamphre (p. 573 et B. 29, R. 651, 779). **Mononitrile β -camphorique**, F. 110-113°, à partir de l'acide β -camphoramique. Par distillation des sels de chaux de ces deux acides isomères et ouverture de la chaîne, on obtient le nitrile de l'acide diméthylhepténique $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)CN$, E. 11, 89-90°, qui prend également naissance par distillation de la camphorimide et des acides camphoramiques avec de la chaux et qui constitue l'homologue inférieur du nitrile citronellique (p. 528) (A. 328, 338). Par hydrogénation à l'aide de Na et d'alcool, les mononitriles α - et β -camphoriques conduisent aux acides α - et β -aminocamphoriques $C_8H_{14}(CH_2NH_2)COOH$. Leurs chlorhydrates, α -, F. 248°, β -, F. 215-222°, se transforment sous l'action de la chaleur en α - et β -camphidones (v. plus loin) (B. 40, 4311).

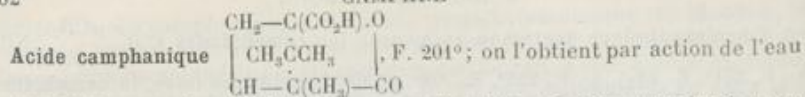
Acide *l*-camphorique; il se forme par oxydation du camphre de matricaire; il est absolument identique, au signe près du pouvoir rotatoire, à l'acide *d*-camphorique.

Acide [*d*+*l*]-camphorique, *acide paracamphorique*, F. 204°; on l'obtient en mélangeant les solutions alcooliques de quantités équimoléculaires d'acides *d*- et *l*-camphoriques (B. 23, R. 229). Ouverture de la chaîne de l'acide [*d*+*l*]-camphorique, v. p. 571.

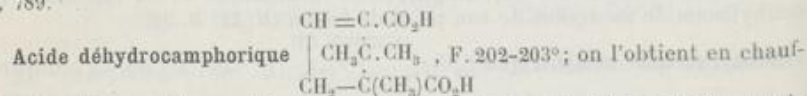
Acide *d*-isocamphorique, *acide *d*-cistrans-camphorique*, F. 171°, $[\alpha]_D = +48^\circ$. Lorsqu'on chauffe l'acide *l*-camphorique avec de l'eau ou de préférence avec un mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique, on obtient un acide isocamphorique partiellement dextrogyre, qui ne fournit pas d'anhydride et se laisse, par suite, séparer facilement de l'acide camphorique à l'aide de chlorure d'acétyle (v. p. 571).

Acide *l*-isocamphorique, $[\alpha]_D = -48^\circ$; il se forme aussi bien à partir de l'acide *d*-camphorique que du chlorure d'acide correspondant.

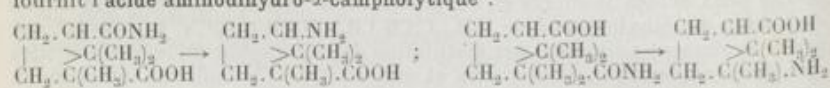
Acide [*d*+*l*]-isocamphorique, F. 191°; on le prépare en mélangeant des proportions équimoléculaires d'acides *d*- et *l*-isocamphoriques. Par action de la chaleur sur les acides isocamphoriques, on obtient les anhydrides camphoriques correspondants (B. 27, 2001). Formes cristallines des acides camphoriques, comp. B. 29, 1700.



à l'ébullition sur l'anhydride bromocamphorique. L'acide camphanique se transforme par oxydation nitrique ou chromique (B. 18, 2989) en acide camphoronique. Par distillation, il se dédouble en fournissant l'acide isolauronolique (v. plus loin) et l'isodihydro-lauro-lactone avec élimination de CO_2 (A. 227, 1). Dédoublement du nitrile camphanique avec formation d'acide camphoronique, acide 2,2,3-triméthylcyclopentanone-3-carbonique, v. C. 1901 II, 1308. — Autres acides bromo- et oxycamphoriques, comp. B. 29, R. 772, 864; C. 1899 I, 789.

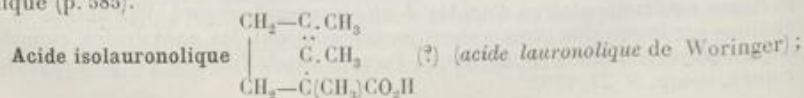


Lorsqu'on soumet les deux acides camphoramiques (p. 580) à l'action du brome et des alcalis, on obtient deux aminoacides isomères : l'acide α -camphoramique fournit l'acide aminodihydro-lauronolique, l'acide β -camphoramique fournit l'acide aminodihydro- α -campholytique :



L'acide aminodihydro-lauronolique (connu également sous le nom d'*acide aminolauronique*) conduit par action de l'anhydride acétique à un lactame C_9H_{13} $\begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$, dont le dérivé nitrosé se transforme, par action de la potasse caustique à l'ébullition, en un mélange de divers composés et de la lactone correspondante, la dihydro-lauro-lactone C_9H_{13} $\begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ (F. 32° (B. 35, 1294; C. 1909 I, 1095). L'acide aminodihydro- α -campholytique, que l'on peut également obtenir par action de l'alcoolate de sodium sur la chlorimide camphorique, fournit facilement un lactame et, par le même procédé, une lactone C_9H_{13} $\begin{array}{l} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, la dihydrocampholytolactone, F. 116° (A. 314, 392).

Acide lauronolique $\begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \left| \begin{array}{l} >\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{COOH} \end{array} \right. \end{array}$ (*acide γ -lauronolique* ou *acide allo-campholytique*) ; on l'obtient par action de l'acide nitreux sur l'acide aminodihydro-lauronolique et à partir de l'acide déhydrocamphorique (v. plus haut) par départ de CO_2 ; l'oxydation permanganique ou nitrique ouvre sa chaîne à l'endroit de la double liaison et le transforme en acide camphoronique (p. 585).



on l'obtient par distillation de l'acide camphanique ou par action du carbonate de soude sur l'anhydride bromocamphorique; par action de l'acide chlorhydrique à l'ébullition, les acides lauronolique et isolauronolique donnent tous deux naissance à la même γ -lactone, l'isodihydrolauro lactone

(primitivement *campholactone*) C_8H_{14} $\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown CO \end{matrix}$ F. 50°, qui est isomère de la dihydrolauro lactone (v. plus haut) (B. 35, 1290; J. pr. Ch. [2] 83, 400).

Acide α -campholytique $\begin{matrix} | \\ CH_2-CH-COOH \\ | \\ CH=C(CH_3) \end{matrix}$ liquide, E. 15, 140°; on l'obtient à côté

d'acide oxydihydrocampholytique $C_8H_{14}(OH)COOH$, F. 132° et de sa lactone, F. 116°, par action de l'acide nitreux sur l'acide dihydroaminocampholytique (v. plus haut); il se forme également par électrolyse du sel de potassium de l' α -camphorate acide de méthyle (p. 580). L'acide nitrique l'oxyde en acide diméthyltricarballoylique $COOH.C(CH_3)_2.CH(COOH).CH_2COOH$ (B. 33, 2935). L'acide sulfurique étendu l'isomérisé en acide β -campholytique, de la même manière que l'acide α -campholénique en acide β -campholénique (p. 578):

Acide β -campholytique $\begin{matrix} | \\ CH_2-C-CO_2H \\ | \\ CCH_3 \\ | \\ CH_2-C:(CH_3)_2 \end{matrix}$ F. 134°; l'acide β -campholytique primitivement désigné sous le nom d'*acide isolauronolique* se forme par isomérisation

de l'acide α -campholytique (v. ci-dessus) et s'obtient par action du chlorure d'aluminium sur l'anhydride camphorique (v. C. 1900 I, 545; 1901 I, 78); il prend également naissance lorsqu'on chauffe l'acide sulfocampholytique (p. 584) à 200°. Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, il régénère inversement l'acide sulfocampholytique. L'acide β -campholytique ne renferme pas de carbone asymétrique et, par suite, est optiquement inactif. Par oxydation chromique, il donne naissance, comme l'acide β -campholénique, au diméthylhexanonoïque ou acide acétylisocaproïque $CH_3COC(CH_3)_2CH_2CH_2COOH$, (p. 578) et à l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylglutarique (A. ch. phys. [7] 18, 181; C. 1899 II, 871; comp. A. 314, 392).

Synthèse des acides α - et β -campholytiques à partir de l'acide 1,1-diméthylbutane-1,2,4-tricarbonique, etc., v. C. 1903 I, 923; 1904 I, 727. Dégradation des acides dihydro- α - et - β -campholytiques en 2,2,3- et respectivement 2,3,3-triméthylcyclopentanone, v. C. 1902 II, 265; 1903 II, 287.

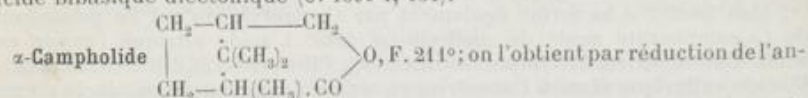
Isolauroène $\begin{matrix} | \\ CH_2-CH \\ | \\ CH_2-C:(CH_3)_2 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \diagup CCH_3 \\ \diagdown \end{matrix}$ E. 108°; on l'obtient en chauffant l'acide isolauronolique à 300°. On le prépare synthétiquement par action de CH_3MgI sur la

2,2-diméthylcyclopentanone et déshydratation de l'alcool formé. $KMnO_4$ l'oxyde de la même manière que l'acide β -campholytique, en diméthylhexanonoïque (v. plus haut). Comme tous les carbures aromatiques, il se condense avec le chlorure d'acétyle en présence d' $AlCl_3$ en fournissant une cétone isomère du camphre: la β -campholytométhylcétone $C_8H_{13}(COCH_3)$, E. 202°, qui se forme également par action du zinc-méthyle sur le chlorure de l'acide β -campholytique et s'oxyde inversement, par action de l'hypobromite de potassium, en régénérant l'acide β -campholytique (C. 1909 I, 751).

Lauroène $\begin{matrix} | \\ CH_2-C(CH_3)= \\ | \\ CH_2-CH(CH_3) \end{matrix}$ $\begin{matrix} \diagup CCH_3 \\ \diagdown \end{matrix}$ E. 121°; on l'obtient en faisant agir l'eau à 180° sur l'acide camphanique, ou par action de la soude caustique à l'ébul-

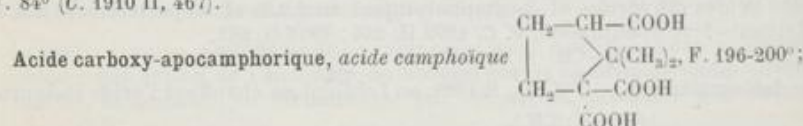
lition sur le dérivé nitrosé du lactame aminolauronique (p. 582) (C. 1909 II, 801).

Acide sulfocamphylique, acide sulfocamphorique C_9H_{12} $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{SO}_2\text{H} \end{matrix}$ + $3H_2O$, F. 160-165°, action de l'acide sulfurique sur l'acide camphorique. Par action de la chaleur, il se transforme en acide β -campholytique: fondu avec la soude caustique, il donne naissance à deux acides $C_9H_{12}O_2$, les **acides α - et β -camphyliques**, F. 148° et 106°; l'amalgame de sodium réduit l'acide α -camphylique en acide α -campholytique inactif (v. plus haut; comp. également C. 1902 II, 366; C. 1903 II, 571). L'acide nitrique oxyde l'acide sulfocamphylique en acide sulfo-isopropylsuccinique et acide diméthylmalonique (B. 26, 2044); le permanganate de potassium à 0° l'oxyde en acide camphérylique $C_{18}H_{20}O_6$, acide bibasique dicétonique (C. 1899 I, 931).

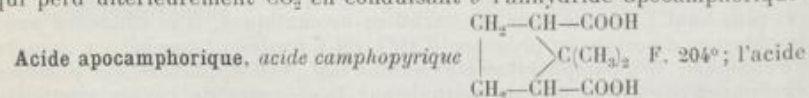


hydride camphorique à l'aide de Na et d'alcool ou d'hydrogène en présence de Ni à 180-210°, ou par un procédé analogue à celui qui permet de passer de l'anhydride phtalique ou de la nitrosophtalimidine à la phtalide, en chauffant la nitroso- α -camphidone (p. 584) avec les alcalis (B. 29, R. 221, 288). Elle se forme en outre par oxydation du camphre à l'aide de l'acide de Caro (B. 32, 3630); PCl_5 transforme la campholide en chlorure d'acide chlorocamphorique $C_9H_{11}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{COCl}$, F. 21°, E. 132°, l'acide bromhydrique en acide bromocamphorique $C_9H_{11}(\text{CH}_2\text{Br})\text{COOH}$, F. 177° (décomp.) qui se réduit en acide camphorique (p. 577) et conduit, par action de PCl_5 , au chlorure d'acide

bromocamphorique, F. 37°, E. 147°; la β -campholide C_9H_{11} $\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ O, F. 219°, s'obtient avec de mauvais rendements par réduction du camphorate de méthyle- β à l'aide de Na et d'alcool (C. 1906 I, 35; v. B. 40, 4311). Les dialcoyl- α -campholides, telles que la diméthyl- et la diéthyl- α -campholide, E. 146° et F. 38°, s'obtiennent par action des dérivés organomagnésiens mixtes sur l'éther ou sur l'anhydride camphoriques. Dans ce dernier cas, il se forme simultanément les β -campholides correspondantes: diméthyl- β -campholide, F. 84° (C. 1910 II, 467).



on l'obtient par oxydation du camphène à l'aide d'acide nitrique étendu (v. p. 562). Sous l'action de la chaleur, il fournit un acide anhydride, F. 205°, qui perd ultérieurement CO_2 en conduisant à l'anhydride apocamphorique.



apocamphorique prend naissance par oxydation nitrique du fenchène (p. 564), et son anhydride à partir de l'acide camphoïque (v. ci-dessus). On le prépare synthétiquement à partir de l'acide dicétoapocamphorique, par toute une série de réductions convenables (v. synthèse du camphre, p. 571); on l'obtient ainsi sous deux modifications: forme *cis*-, F. 204°, forme *trans*-, F. 190°; l'anhydride *cis*-fond à 175° (A. 368, 426). L'acide apocamphorique, comme sa

structure symétrique permettait de le prévoir, est inactif; il jouit d'ailleurs de propriétés tout à fait analogues à celles de l'acide camphorique (B. 29, R. 175, 773; Ch. Ztg., 1896, p. 840).

Acide-*d*-homocamphorique, acide hydroxycamphocarbonique $C_8H_{11} \begin{matrix} \diagup CH_2CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$

F. 234°; on l'obtient par action d'une solution aqueuse de potasse à l'ébullition sur le camphre cyané, v. aussi C. 1900 II, 96. Son mononitrile s'obtient en chauffant la campholide (v. plus haut) avec du cyanure de potassium (B. 29, R. 288). Le sel de calcium de l'acide homocamphorique distillé dans un courant de CO₂ conduit au *d*-camphre (v. p. 574).

Acide-*d*-hydrocamphérylacétique $C_8H_{11} \begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2.CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$, F. 142°; on l'obtient

par action de la chaleur sur l'acide hydrocamphérylmalonique, F. 178°, qui prend naissance par réduction de l'éther camphérylmalonique (A. 257, 301).

Ether-*d*-camphérylmalonique $C_8H_{11} \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown CO \end{matrix}$, F. 82°, E.₁₀ 247°, conden-

sation de l'éther malonique sodé avec le chlorure d'acide camphorique (A. 257, 298). On obtient des combinaisons analogues en condensant les chlorures d'acides chloro- et bromocamphoriques (p. 584) avec le malonate de méthyle sodé: il se forme simultanément dans cette réaction des éthers

halogénés: $C_8H_{11} \begin{matrix} \diagup CH_2X \\ \diagdown COCH(CO_2CH_3)_2 \end{matrix}$, F. 56° et 73°, et un éther non halogéné:

$C_8H_{11} \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CO \end{matrix} C(CO_2CH_3)_2$ (?), F. 79° (Commun. de R. Anschütz).

Acide camphoronique, acide α, α, β -triméthyltricarballic

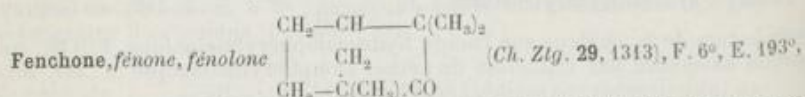
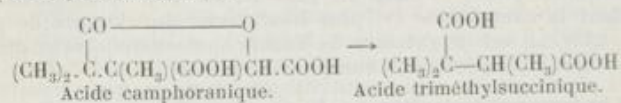
$(CH_3)_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CO \end{matrix} C(CH_3) \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$; il se forme par oxydation nitrique de l'acide camphorique, de l'acide camphanique, de l'acide campholique, de l'acide *l*-lauronolique, etc.

On le prépare synthétiquement de la manière suivante: l'éther acétylacétique et l'éther α -bromisobutyrique ou mieux l'éther $\alpha\alpha$ -diméthylacétylacétique et l'éther bromacétique se condensent en présence de zinc en donnant naissance à l'éther β -oxy- $\alpha\alpha\beta$ -triméthylglutarique $COOR.CH_2C(OH)(CH_3).C(CH_3)_2COOR$ qui, par action de PCl₅ fournit l'éther de l'acide β -chloro- $\alpha\alpha\beta$ -triméthylglutarique; ce dernier éther se condense avec KCN en conduisant à l'éther de l'acide β -cyano- $\alpha\alpha\beta$ -triméthylglutarique, mononitrile de l'acide camphoronique qui se saponifie facilement en acide camphoronique (C. 1898 I, 248). L'acide synthétique est racémique tandis que les acides obtenus à partir des acides camphoriques sont actifs, l'acide *d*-camphorique conduisant à l'acide *l*-camphoronique et l'acide *l*-camphorique à l'acide *d*-camphoronique (A. 302, 53).

L'intérêt que présente l'acide camphoronique, en ce qui concerne l'établissement de la constitution du camphre, a été déjà mis en évidence (p. 570). L'acide camphoronique, chauffé lentement, fond à 135° en se transformant en acide anhydride camphoronique, F. 135°, E.₁₂ 205°. Le chlorure de ce dernier acide fournit, par action du brome, deux chlorures d'acide anhydride bromocamphoronique dont l'un, par ébullition avec l'eau, fournit la lactone d'un acide oxycamphoronique instable, l'acide camphoranique et l'autre

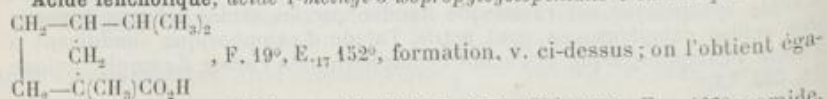
un acide oxycamphoronique stable, F. 248°. L'acide camphoranique se décompose, par distillation, en anhydride triméthylsuccinique, acide isobutyrique, CO_2 , H_2O et carbone.

Acide camphoranique $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, F. 209°, acide lactonique dont la chaîne ne s'ouvre que très difficilement par action des alcalis; par fusion avec la potasse caustique, il se dédouble en acide triméthylsuccinique et acide oxalique (A. 299, 131; 302, 51):



D_{19} 0,9465, n_D 1,46306, $[\alpha]_D = \pm 72^\circ$; elle se rencontre à l'état naturel sous ses modifications droite et gauche; de tous les dérivés cétoniques connus des terpènes, c'est celui qui se rapproche le plus du camphre. La *d*-fenchone a été extraite en 1890, de l'essence de fenouil à côté de camphre, par Wallach et Hartmann, la *l*-fenchone a été trouvée en 1892 par Wallach dans l'essence de thuya, à côté de pinène, de thuyone ou tanacétone et d'éthers bornyliques. Lorsqu'on la chauffe pendant longtemps avec l'acide nitrique concentré, elle s'oxyde principalement en acide diméthyltricarballoylique, acide diméthylmalonique et acide isocamphoronique (C. 1899 I, 285); le permanganate de potassium, d'autre part, l'oxyde en acide diméthylmalonique, acide acétique et acide oxalique. Par réduction, elle donne naissance, avec inversion du sens du pouvoir rotatoire, aux alcools *d*- et *l*-fenchyliques (p. 567) et à la fenchone-pinacone, F. 97°. Chauffée avec P_2O_5 , la fenchone fournit du *m*-cymène, vraisemblablement après isomérisation préalable; l'acide sulfurique concentré la transforme en *acétylxylène* $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3[3,4](\text{CH}_3)_2$ (C. 1899 II, 1120). La fenchone ne se combine pas au bisulfite de soude ni à la phénylhydrazine et ne fournit pas de dérivé oxyméthylénique; par action du sodium et de CO_2 , elle donne naissance aux acides α - et β -fenchonecarboniques $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}(\text{COOH})$, F. 142° et 77° qui semblent être deux α -oxyacides (A. 300, 294). La fenchone se combine au brome à 100° en donnant naissance à la monobromofenchone $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OBr}$, E. 131-134°, au chlorobromure de phosphore en fournissant le tribromofenchane $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Br}_3$ (B. 33, 2287). **Fenchone-oxime** $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOH}$, F. 165° (active), 159° (inactive), E. 240°. **Fenchone-semicarbazone**, F. 183° (active), 172° (inactive). La potasse caustique à 230° et l'amidure de sodium dédoublent la fenchone, de la même manière que le camphre (p. 574) et la camphénylone (p. 562), avec formation d'acide fencholique:

Acide fencholique, acide 1-méthyl-3-isopropylcyclopentane-1-carbonique



lement par voie synthétique (C. 1909 II, 212). Chlorure, E. 100°; amide, F. 94° (A. 369, 71). **Acide α -fencholénique** $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CO}_2\text{H}$, liquide, E. 255° et **acide β -fencholénique** $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CO}_2\text{H}$, F. 73°, E. 260°, saponification des nitriles correspondants; les α -nitrile, E. 212°, et β -nitrile, E. 218°, s'obtiennent simultanément par action de l'acide sulfurique étendu à l'ébullition sur la fenchone-oxime (C. 1899 II, 115). Il ne semble pas y avoir entre eux les mêmes relations qu'entre les acides α - et β -campholéniques (p. 578), car jusqu'à présent ils n'ont pu être trans-

formés l'un dans l'autre. Les deux acides traités par SO_3H_2 concentré fournissent des lactones : lactone oxydihydro- α -fencholénique $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, F. 78° et lactone oxydihydro- β -fencholénique, F. 69° (B. 39, 2853) ; la dernière a été également décelée dans les produits d'oxydation de l'alcool fenchylique (p. 567). On obtient en chauffant la bromofenchone avec une solution alcoolique de potasse, un troisième acide isomère $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{CO}_2\text{H}$, l'acide- γ -fencholénique, E.₁₀ 146° (B. 40, 432) qui se transforme facilement en acide α -fencholénique.

Isofenchone $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, E. 201° ; on l'obtient par oxydation chromique de l'alcool isofenchylique (p. 567). Oxime, F. 82° (actif), 133° (inactif) : le brome la substitue facilement en conduisant à la monobromisofenchone, F. 57° . Sous l'influence des alcalis à chaud, elle se transforme en acide isofencholique $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$, F. 34° ; amide, F. 66° . KMnO_4 l'oxyde en un acide bibasique, l'acide isofenchonecamphorique $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, F. 159° (actif), 175° (inactif) (A. 362, 194 ; 369, 97).

D. — Groupe des sesquiterpènes et des polyterpènes.

Les sesquiterpènes répondent à la composition $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$; ils possèdent avec les terpènes proprement dits les mêmes relations que les hémiterpènes tels que l'isoprène. Les sesquiterpènes sont extrêmement répandus dans les huiles essentielles ; on en a caractérisé environ 70, dont quelques-uns toutefois semblent être identiques. Ils constituent des liquides huileux, faiblement colorés, assez épais, bouillant entre 250 - 280° , possédant une odeur faible, mais peu agréable ; ils se résinifient partiellement avec la même facilité que les terpènes. On se base sur leurs propriétés physiques et chimiques, en particulier sur leur réfraction moléculaire, pour les répartir en trois groupes : groupe des sesquiterpènes monocycliques trois fois non saturés, groupe des sesquiterpènes dicycliques deux fois non saturés et groupe des sesquiterpènes tricycliques une fois non saturés. L'essence de citronelle de Ceylan renferme aussi un sesquiterpène vraisemblablement acyclique (C. 1899 II, 880) ; par contre, on ne connaît pas de terpènes tétracycliques complètement saturés. Aux sesquiterpènes, comme aux terpènes proprement dits, correspondent des combinaisons oxygénées répondant aux formules $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ et $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$: alcools sesquiterpéniques ou camphres sesquiterpéniques, qui se distinguent des sesquiterpènes par l'extrême facilité avec laquelle ils cristallisent généralement. La constitution des sesquiterpènes est à peu près complètement inconnue : un certain nombre d'entre eux renferment peut-être des noyaux naphthaléniques hydrogénés (B. 36, 1038). Ils se combinent aux hydracides, à NOCl , N_2O_3 et N_2O , en fournissant, comme les terpènes, des dérivés bien cristallisés, qui peuvent être utilisés à leur séparation et à leur caractérisation. Nous étudions dans les paragraphes suivants quelques-uns des termes les plus importants de cette série.

Cadinène, E. 270° , D_{16} 0,921, $[\alpha]_D = -98,36^\circ$; on le rencontre dans un grand nombre d'huiles essentielles par exemple dans *Oleum Cadinum* (huile de cade), dans l'essence de cubèbe, dans l'essence de Sabine, dans l'essence de bois de santal, dans l'essence d'écorce d'angusture (C. 1898 II, 666 ; 1900 I, 858), etc...

Il fournit avec l'acide chlorhydrique un dichlorhydrate, F. 118° , qui, chauffé avec l'aniline ou l'acétate de soude, régénère le cadinène (A. 238, 84 ; C. 1908 II, 1354).

Caryophyllène, E.₂₀ 137° , D_{20} 0,903 ; il se rencontre dans les essences de girofle, dans le baume de copahu, etc. Il est vraisemblablement constitué par le

mélange de deux carbures isomères, l' α -caryophyllène inactif que l'on rencontre également dans l'essence de houblon (*J. pr. Ch.* [2] 83, 483), nitroschlorure, F. 177°, et le β -caryophyllène actif, nitroschlorure, F. 159°; nitrosite, aiguilles bleues, F. 115°; dichlorhydrate, F. 70° (*C.* 1899 II, 1119). Le mélange acide acétique-acide sulfurique l'hydrate en hydrate de caryophyllène $C_{15}H_{26}O$, F. 95°, qui, par déshydratation, conduit inversement à un carbure vraisemblablement tricyclique, isomère du caryophyllène, le clovène (*A.* 271, 294; 369, 41; *B.* 42, 1062).

α -Santalène, E_{20} 118-120°, D_{20} 0,8984, $n_D = 1,491$ et β -santalène, E_{20} 125-127°, D_{20} 0,892, $n_D = 1,4932$, contenus dans les premières portions de l'essence de santal; le premier est vraisemblablement un sesquiterpène tricyclique, le deuxième un sesquiterpène bicyclique. L' α -santalène oxydé par l'ozone donne naissance à l'acide tricycloeksantalique $C_{11}H_{16}O_2$, F. 68°, le β -santalène à l'acide bicycloeksantalique $C_{11}H_{16}O_2$, F. 64°, qui se forment également par dédoublement du santalol (*p.* 588) (*B.* 40, 3321).

Zingibérène, E_{22} 160°, D_{20} 0,8731, $n_D = 1,49399$, $[\alpha]_D - 73,38^\circ$, contenu dans l'essence de Gingembre. Nitroschlorure, F. 97°. Dichlorhydrate, F. 169° (*C.* 1901 II, 1226).

Galipène, sesquiterpène dextrogyre contenu dans l'essence d'écorce d'Angostura, *Galipea officinalis* (*C.* 1898 II, 666).

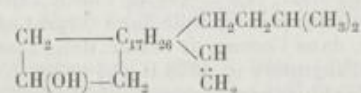
Santalol $C_{15}H_{24}O$, E_{19} 161-168°, D_{20} 0,973, principe constituant de l'essence de santal orientale de *Santalum album*. Il est vraisemblablement formé par le mélange de deux alcools primaires non saturés, l' α -santalol tricyclique et le β -santalol bicyclique. $KMnO_4$ ou l'ozone oxydent l' α -santalol et ses dérivés en acide tricycloeksantalique (v. plus haut); les acides transforment l' α -santalol et ses dérivés en combinaisons isomères, vraisemblablement bicycliques (*B.* 40, 1120).

Alcool patchoulique $C_{15}H_{16}O$, F. 56°; il se sépare à l'état cristallisé de l'essence de patchouli (*A.* 279, 394; *C.* 1904 I, 1265).

Cédrol $C_{12}H_{20}O$, F. 87°, $[\alpha]_D + 9^\circ 31'$, contenu dans l'essence de bois de cèdre de *Juniperus virginiana*.

Les diterpènes $C_{20}H_{32}$ et les polyterpènes $(C_5H_8)_x$ constituent des huiles colorées en jaune, épaisses, bouillant au-dessus de 300°, difficilement entraînaibles par la vapeur d'eau; on ne les rencontre que rarement dans les huiles essentielles. Ils sont contenus dans un grand nombre de baumes et de résines. Leur caractérisation est rendue très difficile par ce fait qu'ils ne fournissent pas de produits d'addition.

Appendice : On peut rattacher aux polyterpènes la cholestérine composé déjà étudié dans le tome I et que ses propriétés conduisent à envisager comme un alcool secondaire polycyclique renfermant une chaîne vinylique et une chaîne latérale isoamylique. La structure très compliquée de la cholestérine semble répondre, d'après les recherches actuelles, à la formule suivante (*B.* 42, 3770) :



Résines.

Les résines possèdent des relations étroites avec les terpènes : on les rencontre, en effet, simultanément dans les sécrétions végétales et, d'autre

part, elles se forment dans l'oxydation des terpènes à l'air. Leurs solutions naturelles dans les huiles essentielles et dans les essences de térébenthine portent le nom de baumes (térébenthines); ce sont des liquides épais, tandis que les résines proprement dites sont des composés solides, amorphes, possédant généralement l'éclat vitreux. Leurs solutions dans l'alcool, l'éther ou les essences de térébenthine constituent les vernis industriels.

La plupart des résines naturelles semblent être constituées par le mélange d'acides caractéristiques, les acides résiniques. Les alcalis les dissolvent à l'état de savons de résines, d'où les acides régénèrent les acides résiniques. Par fusion alcaline, elles donnent naissance à divers dérivés benzéniques (résorcine, phloroglucine, acide protocatéchique); par distillation sur de la poudre de zinc, elles fournissent des carbures benzéniques, du naphthalène, etc.

La colophane est contenue dans l'essence de térébenthine (p. 554) d'où on l'extrait par distillation sous forme d'une masse fondue (colophane de violon). Elle se compose essentiellement d'**acide abiétique** (acide sylvinique) $C_{19}H_{28}O_2$ ou $C_{20}H_{30}O_2$ (B. 40, 120) qui, après extraction à l'alcool chaud, cristallise en feuillets, F. 139° (147°). Elle donne naissance par oxydation à l'acide trimellique, à l'acide isophtalique et à l'acide térébique. Chauffée avec du soufre, elle se transforme en rétène (v. ce nom). Elle peut être, par suite, considérée comme l'acide décahydroréténecarbonique (C. 1904 II, 1308), ce qui la rapproche de la fichtélite (v. ce nom), résine fossile qui n'est autre que le perhydrorétène.

Résine de Galipot, extraite de *Pinus maritime*; elle renferme de l'**acide pimarique** $C_{20}H_{30}O_2$, F. 210°, tout à fait analogue à l'acide sylvinique auquel il conduit d'ailleurs par distillation dans le vide. L'acide pimarique semble être constitué par le mélange de trois acides isomères (B. 19, 2167).

Gomme-laque. On l'extrait des figuiers des Indes orientales; fondue, elle constitue la laque en écailles employée à la fabrication des cires à cacheter et des vernis.

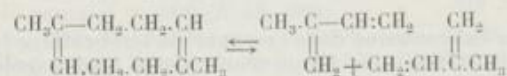
Succin. Le succin est une résine fossile que l'on rencontre sur les côtes de la mer Baltique et qui est constituée par un mélange d'acide succinique, de deux acides résiniques et d'une huile volatile. Après fusion, le succin est très soluble dans l'alcool et l'essence de térébenthine et peut être utilisé à la fabrication des vernis.

Parmi les gommages et les mucilages résineux qui se trouvent contenus à l'état de mélange avec les gommages et les mucilages végétaux dans le suc laiteux des végétaux, se rangent la gomme-gutte, l'euphorbe, l'asa foetida et enfin le caoutchouc et la guttapercha (B. 38, 3985).

Caoutchouc. Le caoutchouc doit son importance à la multiplicité de ses applications industrielles. On l'extrait des Euphorbiacées, des Apocynées et d'autres plantes tropicales, etc.; au Brésil, il est contenu dans le suc de *Siphonia elastica*, aux Indes dans le suc de *Ficus elastica* et d'autres sortes de ficus. Le suc frais de caoutchouc, extrait à l'éther, fournit une huile volatile qui se polymérise à la lumière, à l'air humide ou sous l'influence de traces d'acides, en donnant le caoutchouc (B. 36, 3108). Le caoutchouc purifié répond à la formule $(C_2H_6)_x$; il est très soluble dans le benzène, le sulfure de car-

bone et le chloroforme. L'ozone en milieu chloroformique l'oxyde en un diazonide sirupeux $C_{10}H_{10}O_6$, que l'eau dédouble intégralement en deux molécules d'aldéhyde lévulique (Harries, *B.* 38, 1195). Le caoutchouc doit, par suite, vraisemblablement être envisagé comme un 1,5-diméthyl-octadiène-1,5

polymère $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\cdot\text{CH}_3 \end{array} \right]_x$. Comme tous les composés non saturés, il fixe facilement l'oxygène, les halogènes et l'acide nitreux. Par action prolongée de N_2O_3 sur une solution benzénique de caoutchouc, on obtient le nitrosite $(C_{10}H_{15}N_2O_7)_2$ jaune et cristallisé, Pt. de décomp. : 158-162°, dont la formation peut être utilisée pour le dosage du caoutchouc dans les mélanges. Par distillation sèche, le caoutchouc donne naissance, à côté de carbures de poids moléculaire élevé, à de l'isoprène C_5H_8 (p. 523) qui, dans certaines conditions, par exemple lorsqu'on le chauffe en vase clos, se repolymérise inversement en caoutchouc (*B.* 33, 779; 36, 1937; *A.* 383, 184) :



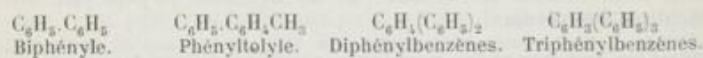
Cette dernière réaction semble devoir acquérir une importance industrielle considérable pour la fabrication du caoutchouc artificiel.

Le caoutchouc se laisse incorporer facilement du soufre : il suffit de le pétrir avec du soufre ou de le traiter par un mélange de S_2Cl_2 et de CS_2 (*B.* 27, R. 204, 524, 601, 609, 701, 816; 29, R. 136; *A.* 362, 133; *C.* 1910 I, 2094). On obtient ainsi le caoutchouc vulcanisé qui conserve son élasticité dans des limites de température très étendues.

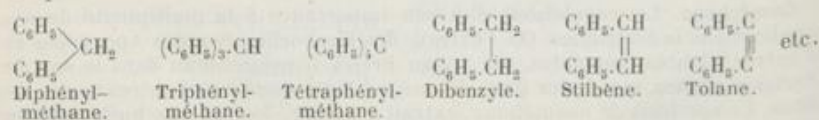
C. CARBURES AROMATIQUES A NOYAUX MULTIPLES OU POLYCYCLIQUES

A. Phénylbenzènes et polyphénylparaffines.

Les atomes d'hydrogène du noyau benzénique peuvent être substitués par des groupements phényle, tolyle, benzyle et par d'autres restes de carbures cycliques ; le mécanisme de cette substitution est le même que celui par lequel les radicaux alcooliques se soudent entre eux ou se fixent sur le noyau benzénique. On obtient ainsi 1. les phénylbenzènes dans lesquels les noyaux benzéniques sont directement unis les uns aux autres :



2. Les polyphénylparaffines, -oléfines, -acétylènes dans lesquels les restes benzéniques sont unis par l'intermédiaire des restes carbures acycliques :



A ces différentes séries se rattache le groupe B. des carbures aromatiques à noyaux condensés.

I. Groupe des phénylbenzènes.

1A. Groupe du biphényle. Le carbure fondamental de ce groupe est le biphényle ou phénylbenzène.

Biphényle, diphényle, phénylbenzène, $C_6H_5 \cdot C_6H_5$, F. 71°, E. 254°; on le rencontre en petite quantité dans le goudron de houille. On l'obtient 1. en faisant passer des vapeurs de benzène à travers un tube maintenu au rouge (Berthelot, *Z. f. Ch.*, 1866, 707; *B.* 9, 457; *A.* 230, 5); 2. à côté de carbures très condensés par action du sodium sur le bromobenzène en milieu étheré ou benzénique (Fittig, *A.* 121, 363; *B.* 29, 115) ou de la poudre de cuivre à 230° sur l'iodobenzène (*A.* 332, 40); 3. à partir du chlorure de diazobenzène, *a*) par condensation avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium, *b*) par action de $SnCl_2$, *c*) par action de l'alcool en présence de poudre de cuivre sur le sulfate de diazobenzène, *d*) par condensation du benzène à chaud avec le sulfate de diazobenzène (*B.* 23, 1226; 26, 1997).

L'acide chromique en milieu acétique l'oxyde en acide benzoïque, le sodium et l'alcool amylique l'hydrogènent en **tétrahydrobiphényle** $C_{12}H_{14}$, E. 245°, dont le dibromure peut se transformer, par action de la potasse alcoolique, en **dihydrobiphényle** $C_{12}H_{12}$, E. 248° (*B.* 21, 846); on obtient un dihydrobiphényle, F. 66°, en réduisant la phényldihydroresorcine (p. 496) en alcool secondaire divalent que l'on soumet à la déshydratation consécutive à l'aide de P_2O_5 (élimination de $2H_2O$) (*A.* 289, 168). **Hexahydrobiphényle, phénylcyclohexane** $C_6H_5 \cdot C_6H_{11}$, F. 7°, E. 239°; on l'obtient synthétiquement par condensation du benzène avec le chlorocyclohexane ou chlorure de cyclohexyle en présence de Al_2Cl_6 (*C.* 1907 I, 1745). **Perhydrobiphényle, dicyclohexyle** $C_6H_{11} \cdot C_6H_{11}$, E. 235°, réduction du biphényle par l'hydrogène sous pression en présence de nickel (*C.* 1907 II, 2036), ou du cyclohexylecyclohexanol (v. plus loin) à l'aide de HI, enfin synthétiquement par condensation de l'iodocyclohexane à l'aide de sodium (*B.* 40, 70).

Le biphényle se condense avec le chlorure de méthylène en présence de Al_2Cl_6 en donnant naissance au fluorène (*B.* 19, R. 672).

Alcoylbiphényles. — Les alcoylbiphényles prennent naissance: 1. par action de l'acide nitreux en solution alcoolique sur les dérivés aminés correspondants (*B.* 17, 468; 21, 1096); 2. par condensation des bromoalcoylbenzènes sous l'influence du sodium; on obtient comme produits secondaires dans ces réactions des composés appartenant aux séries du diphenylméthane et du dibenzyle (*B.* 4, 396; 32, 1056; 33, 334); 3. en chauffant les iodoalcoylbenzènes avec de la poudre de cuivre (*A.* 332, 38; *C.* 1910 I, 1974); 4. par condensation du biphényle avec les dérivés chlorés alcooliques ou l'éthylène en présence de chlorure d'aluminium (*B.* 20, R. 248); 5. à partir des chlorures de diazonium aromatiques, v. p. 149. La position des restes alcoyles peut être déterminée par oxydation, lorsqu'elle ne découle pas immédiatement de la constitution des composés utilisés comme matière première.

- m-Phényltolyle, m-méthylbiphényle. E. 272-277°.
- p-Phényltolyle. F. + 3° « 263-267° (*B.* 26, 1996).
- m-Éthylbiphényle « 283°.

| | | |
|---|-----------|----------------------|
| <i>o</i> ₂ -Bitolyle | F. 17°, 8 | « 258°. |
| <i>m</i> ₂ -Bitolyle, <i>m,m</i> -diméthyl-diphényle | « 286° | (B. 25, 1032). |
| <i>o,m</i> -Bitolyle | « 286°. | |
| <i>p</i> ₂ -Bitolyle | F. 122° | « 295° (A. 332, 44). |

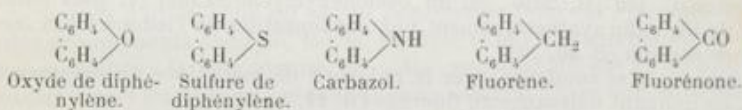
Les dérivés hydrogénés de la série du biphenyle s'obtiennent synthétiquement par la méthode indiquée p. 497 pour la préparation des cyclohexénones,

par exemple : **phénylméthylcyclohexénone** $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH_2-CO \\ \diagdown CH_2-C(CH_3) \end{matrix} CH$, F. 36°; elle s'obtient à partir de l'éther benzylidènebisacétylacétique et fournit par réduction le **phénylméthylcyclohexanol** $C_6H_5 \cdot C_6H_9(CH_2)(OH)$, E.₂₀ 177°, qui se transforme par déshydratation en **phénylméthylcyclohexène** $C_6H_5 \cdot C_6H_8(CH_2)$, E.₁₇ 129° (A. 303, 259); v. également phényldihydroresorcine. **Cyclohexyl-2-cyclohexanol** $C_6H_{11} \cdot C_6H_{10}OH$, F. 31°, E. 260°, réduction de la cyclohexylidène-cyclohexanone (p. 494) (B. 40, 70).

Produits de substitution du biphenyle. La théorie permet de prévoir trois isomères pour chaque dérivé monosubstitué du biphenyle. Cl, Br, NO₂, SO₃H se fixent de préférence en position para par rapport aux carbones de liaison des deux restes benzéniques. On obtient également à côté des dérivés *p*- et *p*₂- les dérivés *o,o*- et *o,p*-. Les dérivés *p*₂ qui renferment deux groupements substituants différents, comme par exemple le *p*-bromo-*p*-nitrobiphenyle, conduisent par oxydation aussi bien à l'acide *p*-bromo- qu'à l'acide *p*-nitrobenzoïque (v. benzidine). Les aminobiphenyles, en particulier la benzidine ou *p*₂-diaminobiphenyle et les acides biphenyle-sulfoniques peuvent être utilisés, comme dans le cas des dérivés correspondants du benzène, à la préparation de nombreux dérivés du biphenyle.

Il est intéressant de remarquer que l'on connaît des produits *o*₂-disubstitués dans lesquels un atome divalent : O et S ou un groupement atomique divalent : NH, CH₂, CO substituent les atomes d'hydrogène qui se trouvent en position *o* par rapport aux carbones de liaison des deux restes benzéniques.

Parmi les termes principaux de ces combinaisons biphenyléniques :



les trois premiers seront respectivement étudiés, au chapitre des combinaisons hétérocycliques, à la suite du furfure, du thiophène et du pyrrole auxquels on peut, en effet, les rattacher. On les obtient par condensation pyrogénée à partir des éthers oxydes phénoliques, du sulfure de phényle et de la diphenylamine.

Dérivés halogénés du biphenyle. *o*- et *p*-Chlorobiphenyle, F. 34°, E. 267° et F. 75°, E. 282°. *o*- et *p*-Bromobiphenyle, liquide, E. 297° et F. 89°, E. 310°. *p*-Iodobiphenyle, F. 111°. *p*₂-Difluoro-, *p*₂-dichloro-, *p*₂-dibromo- et *p*₂-diiodobiphenyle, F. 87°, 148°, 164° et 202° (A. 207, 333; B. 30, 2800). *o*₂-Diiodobiphenyle F. 108°; il fournit par action du chlore le diiodotétrachlorobiphenyle Cl₄C₆H₄·C₆H₄ICl₂, F. 130-135°, à partir duquel on peut obtenir les *o*₂-diiodoso- et *o*₂-diiodobiphenyle. Ce dernier dérivé se transforme par action d'iodure de potassium en iodure de diphenylène-iodonium $\begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ C_6H_5 \end{matrix} I \cdot I$, F. 211°, que l'on obtient également à côté de *o*₂-diiodobiphenyle à partir du dérivé tétrazoïque de l'*o*₂-diaminobiphenyle et qui se transpose, sous l'action de la chaleur, en *o*₂-diio-

obiphényle isomère (C. 1909 I, 374). Dérivés du p₂-diiodobiphényle avec iode plurivalent. v. B. 42, 3826.

Perchlorobiphényle C₁₂Cl₁₀. Il prend fréquemment naissance dans les réactions de perchloruration et ne fond pas encore à 270° (B. 16, 2881).

Nitrobiphényles. — Par nitration du biphényle, on obtient des o- et p-nitro, ainsi que des p₂- et o,p-dinitrobiphényles. Les di- et polynitrobiphényles symétriques s'obtiennent facilement en chauffant les nitrobenzènes o- et p-halogénés ainsi que les m-iodonitrobenzènes avec de la poudre de cuivre (B. 34, 2174); ils prennent également naissance dans la décomposition des sels de diazonium des nitranilines à l'aide de solutions chlorhydriques ou ammoniacales d'oxyde cuivreux (B. 34, 3802; 38, 725; A. 320, 123). Les o₂- et m₂-dinitrobiphényles s'obtiennent à partir de la benzidine (B. 20, 1028).

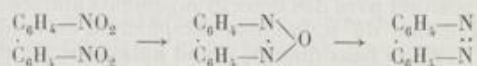
o-, m- et p-Nitrobiphényle, F. 37°, 58° et 113°.

o₂-, m₂-, p₂- et o,p-Dinitrobiphényle, F. 124°, 197°, 233° et 93°; les p₂- et o,p-dinitrobiphényle s'obtiennent à partir de l'isodiazonitrobenzène sodé et du nitrobenzène (B. 29, 165). o₂p₂- et m₂p₂-Tétranitrobiphényle, F. 163° et 186°, action de la poudre de cuivre sur le 1,2,4-chlorodinitro- et respectivement le 1,3,4-iododinitrobenzène. o₂o₂p₂-Hexanitrobiphényle, F. 238°, action de la poudre de cuivre sur le chlorure de picryle (p. 83).

p-Bromo-p-nitrobiphényle, F. 173° (A. 174, 218).

p₂-Dichloro-o₂-dinitrobiphényle, F. 136°, à partir du 2,5-dichloronitrobenzène ou de la 4,2-chloronitraniline.

Les o₂-dinitrobiphényles se réduisent par l'amalgame de sodium en milieu alcoolique, le sulfure de sodium, le chlorure d'étain en présence d'acide chlorhydrique ou par électrolyse, en donnant tout d'abord naissance à des dérivés azoxyques cycliques ou oxydes de phénazone, puis ultérieurement à des dérivés azoiques cycliques, les phénazones (B. 37, 23), combinaisons qui seront étudiées en détail en même temps que les orthodiazines :



Aminobiphényles et aminobitolyles. — On les prépare par réduction des dérivés nitrés correspondants. La formation du p₂-diaminobiphényle par transposition de son isomère l'hydrazobenzène (p. 166) constitue une réaction d'une importance industrielle capitale : le p₂-diaminobiphényle ou benzidine forme, en effet, le point de départ de la préparation de colorants substantifs, c'est-à-dire teignant directement le coton sans l'intermédiaire de mordants.

o-Aminobiphényle, F. 45°; on l'obtient aussi par action du brome et de la soude caustique sur l'amide o-phénylbenzoïque (A. 279, 266; B. 25, 1974). Il donne naissance lorsqu'on fait passer ses vapeurs sur de la chaux, au *carbazol*. m-Aminobiphényle, F. 30° (B. 37, 882). p-Aminobiphényle, *xénylamine*, F. 51°, E. 322° (A. 260, 233). p₂-Nitroaminobiphényle, F. 198°, à partir du p₂-dinitrobiphényle.

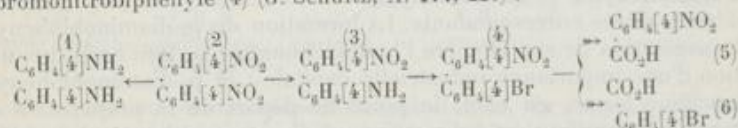
o₂-Diaminobiphényle, F. 81°, et m₂-diaminobiphényle, réduction des o₂- et m₂-dinitrobiphényles. Lorsqu'on chauffe l'o₂-diaminobiphényle avec l'acide sulfurique concentré, il se transforme en *carbazol*. Son chlorure de tétrazonium donne naissance par action du sulfhydrate de potassium au *carbazol*, par action de la chaleur sur sa solution aqueuse à l'oxyde de diphénylène (B. 26, 1703). Le dérivé tétrazoïque de l'o₂-diaminobiphényle conduit par réduction

à la diphénylène-*o*-dihydrazine $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4[2] \text{NHNH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4[2'] \text{NHNH}_2 \end{matrix}$, F. 110° (B. 29, 2270); ce dernier composé se dédouble intégralement sous l'influence de l'acide chlorhydrique à 150° en chlorhydrate d'ammoniaque et phénazone (p. 593).

Benzidine, *p*-*di*aminobiphényle, F. 122° (1845 Zinin). On l'obtient par réduction des *p*-dinitro- et *p*-nitroaminobiphényles. On la prépare industriellement par réduction de l'azobenzène en solution acide, l'hydrazobenzène intermédiairement formé se transposant en benzidine et en diphényline ou *o*,*p*-*di*aminobiphényle, réaction remarquable et qui a été déjà étudiée à propos de l'hydrazobenzène (p. 166) (A. 207, 330).

La benzidine se sépare facilement de la diphényline par l'intermédiaire de son sulfate presque insoluble dans l'eau. En soumettant la benzidine à l'action d'un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique, on parvient à introduire un ou deux groupements NO_2 en position méta par rapport au groupement aminé de la benzidine. On obtient l'*o*-nitro-*p*-*di*aminobiphényle et l'*o*,*o*-dinitro-*p*-*di*aminobiphényle (B. 23, 794). Par nitration de la diacétylbenzidine, on obtient le *m*,*m*-dinitro-*p*-*di*acétaminobiphényle. Le chlore et le brome substituent les quatre atomes d'hydrogène en position ortho par rapport aux groupements NH_2 (A. 363, 332). La benzidine, oxydée par le peroxyde de plomb en milieu indifférent, se transforme par formation intermédiaire de *p*,*p*'-diphénoquinonediimine (v. p. 599) en *p*,*p*'-*di*amino-azobiphényle (p. 595) (v. transformation analogue de l'*o*-phénylènediamine en *o*,*o*-*di*aminoazobenzène, p. 164) (B. 39, 3474). Par contre, le permanganate, le perchlorure de fer, le ferricyanure de potassium, l'acide chromique, etc..., oxydent la benzidine, en milieu acide, en une matière colorante bleue qui appartient vraisemblablement à la classe des quinhydrones et possède une constitution analogue aux sels de Würster (p. 261) (A. 363, 324; B. 41, 3248).

Constitution. La position para des deux groupements aminés de la benzidine (1) résulte de l'oxydation du *p*-bromonitrobiphényle en acides *p*-bromo- et *p*-nitrobenzoïque (5, 6); la benzidine (1) prend naissance, en effet, à partir du *p*-dinitrobiphényle (2) qui se transforme en *p*-aminonitrobiphényle (3) et *p*-bromonitrobiphényle (4) (G. Schultz, A. 174, 227) :



La constitution de la benzidine sert de base à l'établissement de la constitution de l'acide diphéniq (p. 60) et par suite aussi du phénanthrène isomère de l'anthracène.

Sulfate de benzidine, petites écailles argentées; préparation, v. B. 26, R. 321. Chauffé avec SO_3H_2 concentré, il se transforme en benzidinesulfone $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \end{matrix} \text{SO}_2$ (B. 22, 2467). **Diacétylbenzidine**, F. 317°. **Thionylbenzidine** $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{N}(\text{SO})_2$ (B. 24, 753). **Di-*o*-nitrobenzylbenzidine**, F. 227° (décomp.) (B. 29, 1450).

o,*o*'-**Tétrachloro- et tétrabromobenzidine**, F. 227° et 288°, v. plus haut. ***o*-Nitro-*p*-*di*aminobiphényle**, *m*-nitrobenzidine, F. 143° (B. 23, 796), v. benzidine.

***N,N*-Diméthylbenzidine** $\text{CH}_3\text{NHC}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NHCH}_3$, F. 75°, v. B. 37, 3771. Action des agents d'oxydation, v. B. 41, 3250.

Tétraméthylbenzidine $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, F. 197°; on l'obtient également par oxydation de la diméthylaniline à l'aide d'acide sulfurique concentré à 190-200° (B. 37, 29). **N,N'-Diphénylbenzidine** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5$, F. 242°, action de l'acide sulfurique fumant sur la diphenylamine (B. 38, 3573).

o₂-Dinitro-p₂-diaminobiphényle, *m-dinitrobenzidine*, F. 214° (B. 23, 795). **o₂-Dinitro-tétraméthyl- et -tétraéthylbenzidine**, aiguilles rouges, F. 229° et 132° (B. 37, 29, 34). **3₂-Dinitro-4₂-diacétyldiaminobiphényle**, F. au dessus de 300°; il fournit par action de la potasse caustique le **3₂-dinitro-4₂-diaminobiphényle**, *o-dinitrobenzidine*, F. 220° (B. 5, 237; 20, 1024). **5₂-Dinitro-2₂-diaminobiphényle** (B. 25, 128).

o,p'-Diaminobiphényle, *diphényline*, F. 45°, E. 362°. Formation, v. benzidine (A. 207, 348; B. 22, 3011). **o,p₂-Triaminobiphényle**, *m-aminobenzidine* (B. 23, 797). **o₂,p₂-Tétraminobiphényle**, *m₂-diaminobenzidine*, F. 165°; il s'obtient à partir de l'o₂-dinitro-p₂-diaminobiphényle (v. benzidine) ou à partir du m₂-diaminohydrazobenzène (J. pr. Ch. [2], 66, 564) et se transforme par élimination de NH_3 en p₂-diaminocarbazol.

Di-p-phénylènediamine $(\text{NH}_2)_2[2,5]\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3[2,5](\text{NH}_2)_2$, F. 168°; elle se transforme lorsqu'on la chauffe avec l'acide chlorhydrique à 180°, en 5₂-diaminocarbazol (B. 25, 131).

Diaminobixénylamine $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$, F. 221°; on l'obtient en chauffant la benzidine avec le chlorhydrate de benzidine (J. pr. Ch. [2] 61, 103).

Benzidines homologues. **p₂-Diaminophényl-m-tolyle**, *o-méthylbenzidine* $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}_2$, F. 90°, condensation du nitrobenzène avec l'o-nitrotoluène (B. 23, 3222).

o-Tolidine, p₂-diamino-m₂-diméthylbiphényle, F. 128° (B. 20, 2017; 23, 3252; A. 352, 111), à partir de l'o-hydrazotoluène (p. 166).

m-Tolidine, p₂-diamino-o₂-diméthylbiphényle, F. 109°, à partir du m-hydrazotoluène (p. 166), à côté de ditolyline isomère (B. 23, 3252).

Tandis que l'o- et le m-hydrazotoluène subissent, par action des acides, la transposition benzidinique, le p-hydrazotoluène donne lieu au contraire, dans les mêmes conditions, à la *transposition semidinique* (p. 167).

p₂-Diamino-m₂-diéthylbiphényle, à partir de l'o-nitroéthylbenzène (J. pr. Ch. [2], 66, 153).

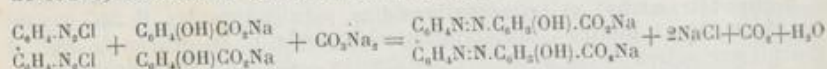
Dérivés diazoaminés et azoïques du biphényle. — Le chlorure de diphényltétrazonium, qui se forme par diazotation de la benzidine en solution chlorhydrique, se combine à 2 molécules d'aniline en conduisant au :

Biphényle-bisdiazoaminobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.N:NC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{N:N.NHC}_6\text{H}_5$, cristaux jaune rouge, F. 180°, que l'on obtient également par condensation de la benzidine avec le chlorure de diazobenzène. Chauffé avec l'aniline et le chlorhydrate d'aniline, il se transpose en **biphényle-disazo-aminobenzène** isomère $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N:NC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{N:NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, F. 159° (C. 1906 I, 1254).

p,p'-Diaminoazobiphényle $\text{NH}_2[4]\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{N:NC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{NH}_2$, F. 287°; on l'obtient par oxydation de la benzidine à l'aide de PbO_2 (p. 594) ainsi que par réduction du p,p'-aminonitrobiphényle à l'aide de poudre de zinc et de NaOH et oxydation du dérivé hydrazoïque formé (B. 39, 3479).

Colorants dérivés de la benzidine. — Les produits de condensation que fournit le chlorure de benzidine-tétrazonium avec les acides aminosulfoniques, les acides phénols et les acides phénolsulfoniques se fixent directement sur les fibres végétales (coton) et jouissent de ce fait d'une importance industrielle considérable (Griess, B. 22, 2469). On prépare les matières

colorantes correspondantes sous forme de leurs sels de sodium en faisant couler la solution aqueuse du chlorure de tétrazonium dans une solution aqueuse renfermant deux molécules du sel de sodium de l'autre terme de la réaction et en neutralisant l'acide chlorhydrique naissant par le carbonate de soude, l'acétate de soude ou l'ammoniaque :



Les deux groupements NH_2 du chlorure de biphenyle-tétrazonium, composé que l'on peut aussi obtenir très facilement sous forme solide, jouissent d'une activité inégale (comp. *B.* 30, 2800; 31, 482) et l'on peut, par suite, faire entrer successivement en réaction les sels de sodium de deux acides différents avec le chlorure de tétrazonium et obtenir ainsi des matières colorantes tétrazoïques mixtes (*B.* 19, 1697, 1755; 20, R. 273; 21, R. 71).

Comme matières colorantes du groupe de la benzidine, nous citerons les termes suivants :

Chrysamine, flavophénine $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{N=N.C}_6\text{H}_3(\text{OH}).\text{CO}_2\text{Na} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N=N.C}_6\text{H}_3(\text{OH}).\text{CO}_2\text{Na} \end{array}$, condensation du chlorure de biphenyle-tétrazonium avec le salicylate de sodium (équation, v. plus haut) (*B.* 22, 2459).

Jaune de Congo $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{N:N.C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2).\text{SO}_3\text{Na} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N:N.C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{array}$, copulation du chlorure de biphenyle-tétrazonium avec le phénol et l'acide sulfanilique. Ces deux colorants sont des colorants substantifs.

La première matière colorante rouge introduite dans le commerce a été le *rouge Congo* que l'on obtient par copulation du chlorure de biphenyle-tétrazonium avec le naphthionate de sodium et qui sera étudié ultérieurement à propos des colorants azoïques dérivés du naphthalène. Les acides β -naphthylaminesulfoniques constituent des matières premières particulièrement précieuses pour la préparation des colorants substantifs.

Les composés suivants conduisent aussi à des colorants substantifs : p_2 -aminométhylbiphenyle, o -méthylbenzidine, o - et m -tolidine, dianisidine (p. 598), thiobenzidine, thiotolidine (*B.* 20, R. 272), p_2 -diaminobenzophénone (p. 613) et p_2 -diaminostilbène (p. 656) (*B.* 21, R. 383).

Les benzidines substituées : nitro- et sulfobenzidines et tolidines, donnent lieu à la règle suivante : toutes les fois que la substitution porte sur le carbone en méta par rapport au groupement aminé, elles donnent naissance à des colorants azoïques inactifs ou du moins très faiblement substantifs; l'oxyde de diamino-biphenyle (*B.* 23, R. 442), la benzidinesulfone (p. 594) et le diaminocarbazol (v. ce nom) qui renferment une chaîne cyclique triple font exception à cette règle (*B.* 23, 3252, 3268; 24, 1958).

Il est à noter que le chlorhydrate de benzidine se combine directement au coton. On peut donc dans ces conditions produire les matières colorantes de la benzidine sur fibre (*B.* 19, 2014).

On parvient à ne diazoter que l'un des groupements NH_2 de la benzidine en faisant agir un sel de p -tétrazobiphenyle sur la solution aqueuse d'un sel de benzidine (*B.* 27, 2627); comp. migrations du groupement diazoïque, p. 139. Lorsque l'on condense le sel de bisdiazonium de la benzidine avec une molécule d'éther acétylacétique, on obtient l'éther cycloformazyle-carbonique

$\text{COOC}_2\text{H}_5\text{.C} \begin{array}{l} \text{N.NH-C}_6\text{H}_4 \\ \text{N:N-C}_6\text{H}_4 \end{array}$, poudre rouge brun difficilement fusible (v. acide

formazyle-carbonique, p. 188); lorsque deux molécules d'éther entrent en réaction, on obtient la **phénylhydrazone de l'éther bisacétylgyoxylique** $[\text{CH}_3\text{COC}(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{:NNHC}_6\text{H}_5]_2$, F. 198° (A. 295, 332; comp. C. 1899 I, 563). L'éther malonique et l'éther cyanacétique donnent lieu à des condensations analogues, v. C. 1902 I, 721, 1205.

p-Hydrazinobiphényle $\text{C}_6\text{H}_5\text{:C}_6\text{H}_4[4]\text{NH.NH}_2$ (B. 27, 3103). **p₂-Dihydrazinobiphényle** $(\text{C}_6\text{H}_4\text{:NHNH}_2)_2$, F. 167° (décomp.); il fournit avec la formaldéhyde une hydrazone caractéristique (B. 32, 1961); v. également diphénylène-o₂-dihydrazine, p. 594.

Acides biphényle-sulfoniques. — Le biphényle soumis à l'action de l'acide sulfurique à chaud donne naissance en premier lieu à l'**acide biphényle-p-sulfonique**, chlorure, F. 115°, amide, F. 229°, puis à l'**acide biphényle-p₂-disulfonique**, F. 72°, chlorure, F. 203° (B. 13, 288). Le biphényle-p-sulfonate de potassium se transforme sous l'action de la chaleur en biphényle et biphényle-p₂-disulfonate de potassium. L'**acide biphényle-o₂-disulfonique** s'obtient à partir de l'acide benzidine-o₂-disulfonique (A. 261, 310).

Diphénylènesultame $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4[2]\text{NH} \\ \cdot \\ \text{C}_6\text{H}_4[2]\text{SO}_2 \end{matrix}$, F. 196°, cristaux incolores doués d'un caractère acide fortement prononcé; on l'obtient en chauffant la solution acide du dérivé diazoïque de l'o-aminobenzènesulfanilide (B. 43, 2694).

Acides benzidinesulfoniques. — **Acide 4₂-diamino-biphényle-2₂-disulfonique**, à partir de l'acide m-hydrazobenzènesulfonique (A. 261, 310; 268, 130; J. pr. Ch. [2], 66, 538); il se transforme par fusion avec la potasse caustique en oxyde de 4₂-diaminodiphénylène.

Acide 4₂-diamino-biphényle-3₂-disulfonique, action de l'acide sulfurique ordinaire à 210° sur la benzidine (B. 22, 2466; 39, 3341).

Acide o-tolidinedisulfonique, acide 4₂-diamino-3₂-diméthylbiphényle-2₂-disulfonique (A. 270, 359).

Acide 4₂-dihydrazino-biphényle-2₂-disulfonique $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{N}_2\text{H}_3)\text{SO}_3\text{H}]_2$, v. A. 261, 323.

Oxybiphényles. — Ils prennent naissance à partir des dérivés du biphényle de la même manière que les phénols à partir des dérivés benzéniques; on les obtient, en outre, par oxydation des phénols monocycliques, par exemple par fusion avec la potasse caustique (B. 27, 2107).

Monoxybiphényles. **p-Oxybiphényle** $\text{C}_6\text{H}_5\text{:C}_6\text{H}_4[4]\text{OH}$, F. 165°, E. 306°, copulation du chlorure de diazobenzène avec le phénol (B. 23, 3708).

Dioxybiphényles. **o₂-Dioxybiphényle**, o₂-biphénol, F. 109°, E. 326°; on l'obtient par fusion de l'acide biphényle-o₂-disulfonique (A. 261, 332) et de l'oxyde de diphénylène (goudron de houille) avec la potasse caustique (B. 34, 1662). Fondu avec le chlorure de zinc, il régénère intégralement l'oxyde de diphénylène. Son éther oxyde diméthylrique, F. 155°, E. 308°, s'obtient également par action du sodium ou de la poudre de cuivre sur l'o-iodanisole. Par action du bromure d'éthylène, il donne naissance à un éther oxyde éthylénique, F. 98° (B. 35, 302). **m₂-Dioxybiphényle**, m-biphénol, F. 123,5°, à partir de l'o-dianisidine et du m₂-diaminobiphényle (A. 27, 2107). **p₂-Dioxybiphényle**, p₂-biphénol, F. 272°, à partir de la benzidine, de l'acide biphényle-p₂-disulfonique, par réduction de la p₂-diphénoquinone (v. plus loin) et par oxydation permanganique du phénol (B. 25, B. 335). **o,p-Dioxybiphényle**, o,p-biphénol, F. 160°.

à partir de la diphenyline. 2,5-Dioxybiphényle, *phénylbenzoxyhydroquinone* $(HO)_2$ $[2,5]C_6H_3C_6H_3$, F. 97°, réduction de la phénylbenzoquinone (v. plus loin), m_2 , m'_2 -Tétraméthyl-p₂-dioxybiphényle $OH[4](CH_3)_2[3,3']C_6H_2C_6H_2[3,3'](CH_3)_2[4]OH$, F. 221°, à partir de la tétraméthylidiphénoquinone (v. plus loin).

Tétraoxybiphényles. — **Bipyrocatechine** $(HO)_2$ C_6H_3 $C_6H_3(OH)_2$, F. 84°; **birésorcine**, F. 310°; **bihydroquinone**, F. 237°; on les obtient par fusion avec la soude caustique des trois dioxybenzènes (B. 11, 1336; 12, 503; 18, R. 23).

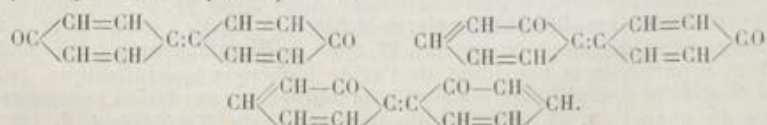
Hexaoxybiphényles. — **Hexaoxybiphényle** $(HO)_2$ C_6H_3 $C_6H_3(OH)_4$; il se forme par oxydation à l'air du pyrogallol en solution dans la baryte (B. 35, 2934). On obtient un hexaoxybiphényle isomère en chauffant avec de l'acide chlorhydrique concentré l'éther oxyde tétraméthylque correspondant, l'**hydrocérulignone** $C_{16}H_{16}O_6$, F. 190° (B. 11, 797). 3,4,5,3',4',5'-**Hexaméthoxybiphényle**, F. 126° et 2,3,4,2',3',4'-**hexaméthoxybiphényle**, F. 123°, action de la poudre de cuivre respectivement sur l'éther oxyde triméthylque du 5- ou 4-iodopyrogallol (A. 340, 230).

Les aminoxybiphényles prennent naissance à partir des oxybiphényles (B. 22, 335) et par transposition semidinique des éthers oxydes alcooliques des dérivés oxyazotés à positions para libres (B. 23, 3256). L'**o-dianisidine** ou 4₂-**diamino-3₂-diméthoxybiphényle** que l'on obtient à partir de l'*o*-nitroanisole et l'**éthoxybenzidine** possèdent, en ce qui concerne l'industrie des matières colorantes, une grande importance : leurs sels de diazonium fournissent en effet, par copulation avec l'acide aminonaphtalènesulfonique, l'acide naphtholsulfonique et les acides aminonaphtolsulfoniques, des colorants violets, bleus et noirs teignant directement le coton sans mordants; ces colorants sont connus sous les noms de *violet azoïque*, de *benzazurine*, de *noir diamine*, etc. (B. 22, R. 372; 24, R. 55, 56 etc.).

2,5-Amino-oxybiphényle C_6H_2 $C_6H_3[2,5](OH)(NH_2)$, F. 199°; on l'obtient par réduction du 2,5-nitrosooxybiphényle C_6H_3 $C_6H_3[2,5](OH)(NO)$ qui se forme par condensation du chlorure de diazobenzène avec le *p*-nitrosophénoï sodé (p. 145, 149, 223). Le 2,5-nitrosooxybiphényle se transforme par oxydation en 2,5-nitrooxybiphényle, F. 126°, que l'on obtient synthétiquement, d'autre part, par condensation de la benzylméthylcétone $C_6H_5CH_2COCH_3$ avec l'aldéhyde nitromalonique $NO_2CH(CHO)_2$ (comp. p. 47) (C. 1905 I, 508).

Quinones dérivées du biphényle. — **Phénylbenzoquinone** C_6H_5 $C_6H_3O_2$, F. 114°; on l'obtient par oxydation à l'aide de MnO_2 et SO_2H_2 du 2,5-aminooxybiphényle (v. plus haut) ou de l'*o*-aminobiphényle; elle fournit par action de l'acide sulfureux une *quinhydrone* stable qui prend également naissance par oxydation à l'air du 2,5-dioxybiphényle (v. plus haut) obtenu lui-même par action des agents de réduction plus énergiques (v. plus haut) (A. 312, 211; B. 37, 878).

Les dérivés quinoniques du biphényle dans lesquels les deux atomes d'oxygène quinoniques sont unis à deux noyaux benzéniques différents jouissent d'un intérêt particulier. Si l'on adopte la formule cétonique des quinones, on peut concevoir 3 formes fondamentales pour ces « quinones doubles », les *p,p'*-, *o,p'*- et *o,o'*-diphénoquinones :



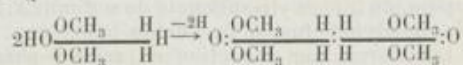
La p,p'-diphénoquinone seule a pu être obtenue jusqu'à présent à l'état libre; on connaît cependant des dérivés azotés (chloriminoquinones) des deux autres formes (A. 368, 271).

p,p'-Diphénoquinone $O:C_6H_4:C_6H_4:O$, Pt. de décomp. 163° ; on l'obtient par oxydation du p-biphénol à l'aide d'oxyde d'argent ou de peroxyde de plomb en milieu benzénique. Elle cristallise sous deux modifications différentes: aiguilles dures analogues à l'acide chromique et aiguilles fines et molles. En ce qui concerne ses propriétés oxydantes, elle est tout à fait analogue à la p-benzoquinone, bien qu'à l'inverse de ce dernier composé, elle soit inodore et non volatile. Les agents de réduction la transforment inversement en p-biphénol, avec lequel elle se combine en proportions moléculaires en donnant naissance à la **diphénoquinhydrone**, aiguilles vert sombre, Pt. de décomp. 180° (B. 38, 1232).

m₂,m'₂-Tetraméthyl-p,p'-diphénoquinone $O:C_6H_2(CH_3)_2:C_6H_2(CH_3)_2:O$, aiguilles rouges, F. vers 210° , oxydation chromique du v-m-xylénol. Par réduction, elle fournit le tétraméthylidioxybiphényle (v. plus haut) avec lequel elle fournit une quinhydrone, F. 201° , petits feuilletts bleus d'acier (B. 38, 226).

Tétrachloro- et tétrabromo-p,p'-diphénoquinone; on les obtient par oxydation des dérivés correspondants du p-biphénol à l'aide d'acide nitrique fumant en milieu acétique. On les obtient sous forme de cristaux rouge foncé, infusibles, doués d'un reflet bleu. L'acide sulfureux les réduit en régénérant les dérivés ayant servi à leur préparation (B. 13, 224).

La **cérulignone** ou **cédriret** doit être envisagée comme une tétraméthoxy-p,p'-diphénoquinone, elle se précipite sous forme d'une poudre violette dans la purification industrielle du vinaigre de bois brut par le chromate de potassium. Elle prend également naissance par oxydation à l'aide d'acide chromique ou de perchlorure de fer du diméthylpyrogallol contenu dans le goudron de hêtre (p. 246):



La cérulignone est insoluble dans les dissolvants ordinaires; l'alcool et l'éther la précipitent de sa solution dans le phénol sous forme d'aiguilles fines bleu d'acier. L'acide sulfurique concentré la dissout en fournissant une belle coloration bleue; par addition d'une grande quantité d'eau, sa solution sulfurique se colore au début en rouge. Les réducteurs, étain et acide chlorhydrique, transforment la cérulignone en hydrocérulignone incolore (p. 598) qui, sous l'influence des oxydants, régénère la cérulignone. Elle se combine aux amines primaires en donnant naissance à une matière colorante bleue, résultant vraisemblablement de la substitution de deux groupements méthoxyle par des restes amines (B. 30, 235).

Action de l'acide chlorhydrique alcoolique sur la cérulignone, v. B. 31, 615; comp. également A. 368, 276.

Tribromorésorquinone; ce composé, F. 214° , qui se forme à partir de la pentabromorésorcine, par action de la chaleur ou du nitrate d'argent, avec élimination de deux atomes de brome, peut vraisemblablement être considéré comme un dérivé de la p,p'-diphénoquinone (B. 42, 2814).

Aldéhyde et cétones de la série du biphenyle. — **o-Phénylbenzaldéhyde** $C_6H_5 \cdot C_6H_4[2]CHO$, E.₂₁ 184° ; on l'obtient par distillation d'un mélange d'o-phénylbenzoate et de formiate de chaux. **p-Phénylbenzaldéhyde**, F. 57° , E.₁₁ 184° ; il se forme à partir de l'acide biphenyle-glyoxylique $C_6H_5 \cdot C_6H_4CO \cdot COOH$, F. 170° , dont les éthers prennent naissance par condensation du biphenyle et du chlorure

d'éthoxalyle à l'aide de chlorure d'aluminium (C. 1897 II, 799; 1899 I, 424).
4,4'-Biphényle-dialdéhyde $\text{CHO}[4]\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4[4']\text{CHO}$, F. 145°; son dianile prend naissance lorsqu'on chauffe la p-iodobenzylidène-aniline avec de la poudre de cuivre (A. 332, 76). **m-Phénylacétophénone** $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{COCH}_3$, F. 121°, condensation du biphényle avec le chlorure d'acétyle en présence de chlorure d'aluminium (J. pr. Ch.) [2] 81, 394). **Nitrophénylbenzaldéhyde** $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ et **nitrophénylacétophénone** $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$; elles prennent naissance par condensation de l'isodiazobenzène sodé respectivement avec la benzaldéhyde et l'acétophénone en présence de chlorure d'acétyle (B. 28, 525). **o,o'-Diacétylbiphényle** $\text{CH}_3\text{CO}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{COCH}_3$, F. 84°, v. A. 363, 305.

Acides dérivés du biphényle. — Ils prennent naissance à partir des dérivés du biphényle par des méthodes analogues à celles qui conduisent des dérivés benzéniques aux acides benzenecarboniques.

Acides biphényle-monocarboniques. — **Acide o-phénylbenzoïque** $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{CO}_2\text{H}$, F. 111°; on l'obtient par fusion de la diphenylècétone avec la potasse caustique (A. 166, 374), par distillation du salicylate de sodium avec le phosphate de triphényle (J. pr. Ch.) [2] 28, 305), et enfin à partir des o-amino- et o-méthylbiphényles. L'acide o-phénylbenzoïque traité par PCl_5 ou chauffé avec de l'acide sulfurique à 100° ou encore avec de la chaux à des températures plus élevées, se transforme en diphenylècétone (A. 266, 142; 279, 259). **Acide o-phénylhexaméthylèncarbonique** $\text{C}_6\text{H}_5[4]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{CO}_2\text{H}$, F. 150°; on l'obtient synthétiquement par condensation du dibromure de phénylpentaméthylène avec l'éther malonique sodé (v. p. 6) (B. 35, 2122).

Acide m-phénylbenzoïque, F. 160°; il se forme par oxydation du m-méthylbiphényle, de l'isodiphénylbenzène (p. 602) et par hydrogénation de l'acide bromo-m-phénylbenzoïque (B. 27, 3390).

Acide p-phénylbenzoïque, F. 218°; on l'obtient à partir du p-méthylbiphényle, du p-diphénylbenzène, du biphényle-sulfonate de sodium (A. 282, 143), à partir du p-aminobiphényle et par fusion de l'acide benzoïque avec la potasse caustique. Il se transforme par réduction en **acide p-phénylhexahydrobenzoïque** $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{CO}_2\text{H}$; 2 modif. : F. 202° et 113° (A. 282, 139). **Acide p₂-nitrophénylbenzoïque**, F. 222-225°; il s'obtient par oxydation du p₂-nitrophényltoyle et se réduit en acide aminé correspondant (B. 29, 166).

Acide biphényle-m-acétique $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, F. 153°; on l'obtient en chauffant la m-phénylacétophénone (v. plus haut) avec du sulfure jaune d'ammonium (comp. p. 294).

Acides oxybiphényle-carboniques. — Les acides étudiés dans les paragraphes suivants sont tous des dérivés de l'acide o-phénylbenzoïque.

Acide 6-phénylsalicylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4[3](\text{OH})[2]\text{CO}_2\text{H}$, F. 159°; on l'obtient par fusion de la 3-oxydiphénylècétone avec la potasse caustique (B. 28, 112).

Acide 2-phényl-m-oxybenzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4[6](\text{OH})[2]\text{CO}_2\text{H}$, F. 154°; il se forme comme produit principal par fusion de la 6-oxydiphénylècétone avec la potasse caustique (A. 284, 307); il se forme simultanément dans cette réaction l'acide suivant :

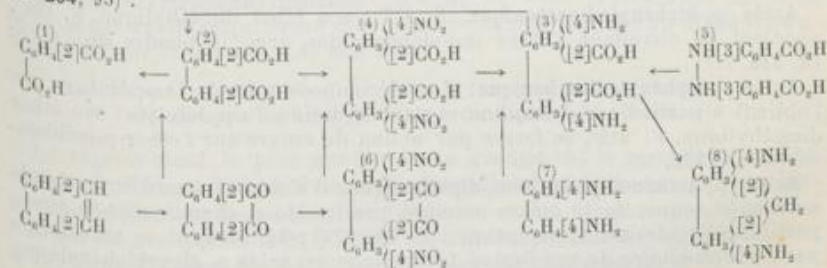
Acide o-oxyphényl-o-benzoïque, connu uniquement sous forme de lactone, la **biphényle-méthylolide** $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4[2]\text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_4[2]\text{O} \end{matrix}$, F. 92,5° qui se forme également et en très petite quantité dans l'action de POCl_3 sur le salicylate de sodium et par condensation du phénol avec le sulfate de l'acide o-diazobenzoïque (A. 284, 316). Il correspond, par sa composition, à la **phénanthridone** $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4[2]\text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_4[2]\text{NH} \end{matrix}$, F. 293°, que l'on obtient par action du brome et des alcalis sur l'acide diphenamique (A. 276, 245).

Acide p-oxyphényl-o-benzoïque HO[C₆H₄([4])C₆H₄([2])CO₂H F. 206°; on l'obtient à côté de la *biphényle-méthylolide* et de l'acide phénoxysalicylique par condensation du phénol avec le sulfate de l'acide o-diazobenzoïque (A. 286, 323).

Acides biphényle-dicarboniques. — Ils peuvent renfermer leurs groupements carboxyles fixés sur le même noyau benzénique ou sur les deux noyaux benzéniques du biphényle. L'acide biphényle-dicarbonique le plus important est l'*acide diphénique*.

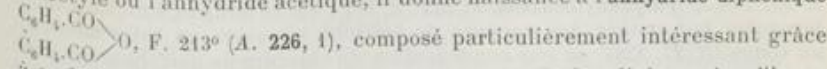
Acide phénylisophtalique C₆H₅C₆H₃(3,5)(CO₂H)₂; il fond au-dessus de 310° et s'obtient synthétiquement par action de l'eau de baryte à l'ébullition sur un mélange de benzaldéhyde et d'acide pyruvique (v. acides alcoylisophtaliques, (B. 24, 1570).

Acide diphénique, acide o₂-biphényle-dicarbonique CO₂H[2]C₆H₄.C₆H₄[2]CO₂H, F. 229°; on l'obtient par action d'une solution ammoniacale de sous-oxyde de cuivre sur l'acide diazoanthranilique (A. 320, 123); son éther diméthylque, F. 74°, prend naissance lorsqu'on chauffe l'éther o-iodobenzoïque avec du cuivre (A. 332, 70); il se forme en outre à partir de la phénanthrènequinone par oxydation chromique ou par action d'une solution alcoolique de potasse caustique à l'ébullition. De sa constitution découle immédiatement celle du phénanthrène. La constitution de l'acide diphénique (2) résulte de son oxydation en acide o-phthalique (1) (Anschütz et Japp, B. 11, 214) et de sa formation par élimination de groupements NH₂ dans la molécule de l'acide p₂-diamino-biphényle-o₂-dicarbonique (3) qui s'obtient lui-même soit à partir de l'acide p₂-dinitrodiphénique (4) soit par transposition de l'acide m-hydrázobenzoïque (5) (G. Schultz, A. 204, 95) :

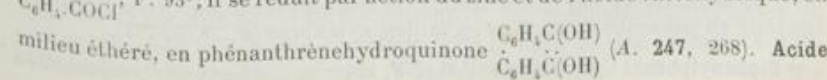


On peut également faire rentrer dans le cycle de ces différentes réactions la formation de l'acide p₂-dinitrodiphénique par oxydation de la p₂-dinitro-phénanthrènequinone (6) ainsi que la transformation de l'acide diamino-diphénique en benzidine (7), dont la constitution a été antérieurement développée (p. 594), et en p₂-diaminodifluorène (8).

L'acide diphénique traité par l'acide sulfurique concentré se transforme en acide diphénylénécétone-carbonique (v. ce nom). Chauffé avec le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique, il donne naissance à l'**anhydride diphénique**



à ce fait qu'il peut être envisagé comme un anhydride adipique et qu'il renferme par suite une chaîne cyclique heptatomique. **Chlorure d'acide diphénique** C₆H₄.COCl F. 93°; il se réduit par action du zinc et de l'acide chlorhydrique, en milieu étheré, en phénanthrènehydroquinone



(A. 247, 268). **Acide**

24).
end
idre
con-
cure
C₆H₄
nce
zal-
o, o'-

ivés
ivés

I₂[2]
asse
hos-
- et
avec
plus
acide
syn-
avec

ylbi-
cide

yle,
artir
asse
ben-
itro-
yle

t en
aune

para-
par
2).
orme
avec
réac-

e, la
etite
tion
ond,
t par

diphénamique $C_6H_5CONH_2$, F. 193°, action des hypochlorites ou hypobromites
 $C_6H_5 \cdot CO_2H$, F. 219°, action des hypochlorites ou hypobromites
 en milieu alcalin sur la phénanthridone (p. 600) (A. 276, 248). **Diphénimide**,
imide diphénique $(C_6H_5)_2(CO)_2NH$, F. 219° (A. 247, 271).

Acides o-, m- et p-nitrodiphéniques, F. 248-250° (décomp.), F. 268° et F. 214-216°; les **acides o₂- et p₂-dinitrodiphéniques**, F. 303° (décomp.) et F. 253°, s'obtiennent par oxydation chromique des nitro- et dinitrophénanthrénequinones; dans le cas des acides o₂- et p₂-dinitrés, la formation d'anhydride est particulièrement difficile (B. 36, 3730, 3738). L'éther de l'acide p₂ s'obtient également par condensation de deux molécules d'éther 2-bromo-5-nitrobenzoïque en présence de poudre de cuivre à chaud; l'éther o₂-dinitrobiphényle-p₂-dicarbonique se forme dans les mêmes conditions à partir de l'éther 4-bromo-3-nitrobenzoïque (B. 34, 2182). Les acides diphéniques nitrés se transforment par réduction en **acides amino- et diaminodiphéniques** à partir desquels on peut, d'autre part, obtenir les **acides aminoxy- et dioxydiphéniques** (B. 38, 3769) (comp. également p. 601).

Acide hexaoxybiphényle-o₂-dicarbonique; l'acide ellagique (p. 374), produit d'oxydation de l'acide gallique, correspond vraisemblablement à la formule

$$OC[2]C_6H[4,5](OH)_2[6]O$$
 d'une dilactone de cet acide $O[6]C_6H[4,5](OH)_2[2]CO$ (B. 36, 212).

Acide isodiphénique (o,m') $CO_2H[3]C_6H_5 \cdot C_6H_4[2]CO_2H$, F. 216°, fusion de l'acide diphénylèneacétonecarbonique avec la potasse caustique (v. ce nom).

Acide o,p'-biphényledicarbonique $CO_2H[4]C_6H_4 \cdot C_6H_5[2]CO_2H$, F. 251° à partir de la diphenylène (p. 595) (B. 22, 3019).

Acide m₂-biphényledicarbonique, F. 357°; son éther diméthylque, F. 104°, s'obtient en chauffant l'éther m-iodobenzoïque avec la poudre de cuivre (A. 332, 71).

Acide p₂-biphényledicarbonique; il se décompose à haute température. On l'obtient à partir de la benzidine et par oxydation du p₂-bitolyte; son éther diméthylque, F. 212°, se forme par action du cuivre sur l'éther p-iodobenzoïque (A. 332, 73).

Acide p₂-diaminobiphényle-m₂-dicarbonique; il s'obtient à partir de l'acide o-nitrobenzoïque, de la même manière que l'acide p₂-diaminodiphénique à partir de l'acide m-nitrobenzoïque (B. 25, 2797; 31, 2574) et se transforme par l'intermédiaire de son dérivé tétraoïque en **acide p₂-dioxybiphényle-m₂-dicarbonique**, *acide disalicyclique*, F. 302-305°.

Acide m₂-diméthyl-biphényle-p₂-dicarbonique, F. au-dessus de 300°; il s'obtient à partir de l'o-tolidine (p. 595) et se transforme par oxydation en **acide diphtalique**, *acide biphényle-m₂, p₂-tétracarbonique* $(CO_2H)_2[3,4]C_6H_3 \cdot C_6H_4[3,4](CO_2H)_2$ (B. 26, 2486).

IB. Diphénylbenzènes, diphenylphénylènes $C_6H_4(C_6H_5)_2$; on connaît deux termes de cette série, le **m-diphénylbenzène**, *isodiphénylbenzène*, F. 85°, E. 369°, et le **p-diphénylbenzène**, F. 205°, E. 383°, qui se forment simultanément lorsqu'on fait passer des vapeurs de benzène à travers un tube maintenu au rouge (B. 27, 3385) ou par condensation du chlorure de diazobenzène avec le biphényle en présence de chlorure d'aluminium (B. 26, 1998). Le dérivé para s'obtient également par action du sodium sur un mélange de p-dibromobenzène et de bromobenzène (A. 164, 168); l'isodiphénylbenzène se forme de la même manière par condensation de m-dichlorobenzène avec le chlorobenzène en présence de sodium en milieu xylénique (B. 29, R. 773).

p-Diphénylphénol $C_6H_5(OH)[2,4](C_6H_5)_2$, F. 194°; on l'obtient par condensation

de l'aldéhyde cinnamique avec le phénylsuccinate de sodium à l'aide d'anhydride acétique, l'acide diphenylbutadiène-acétique qui se forme intermédiairement $C_6H_5CH:CH:CH:C(C_6H_5)CH_2COOH$ subissant la cyclisation benzénique; le phénol distillé sur de la poudre de zinc donne naissance au p-diphénylbenzène (B. 36, 1407).

2,6-Diphényl-1,4-nitrophénol $(C_6H_5)_2[2,6]C_6H_3[4]NO_2[1](OH)$, F. 135°; on l'obtient synthétiquement à partir de la dibenzylcétone et de l'aldéhyde nitro-malonique (v. p. 47); il se transforme facilement en aminophénol, quinone et hydroquinone correspondants (C. 1900 II, 560); ces derniers composés se forment également à partir du **diphénylnitrosophénol** qui prend naissance, à côté de phénylnitrosophénol (p. 598), par copulation de nitrosophénol avec 2 molécules de chlorure de diazobenzène (A. 312, 227).

Dibiphényle $C_6H_5-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_5$, F. 320°, action du cuivre sur le p-iodobiphényle (A. 332, 52).

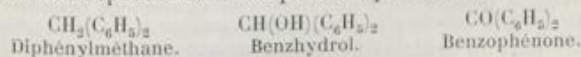
IC. Triphénylbenzènes $C_6H_3(C_6H_5)_3$, s- ou [1,3,5]-**Triphénylbenzène**, F. 169°; on l'obtient à partir de l'acétophénone (p. 295) que l'on chauffe avec P_2O_5 ou que l'on soumet à l'action d'un courant de gaz chlorhydrique, de la même manière que le mésitylène à partir de l'acétone (p. 47) (B. 23, 2533) ou en chauffant la phénylacétaldéhyde avec la potasse alcoolique (B. 38, 1965).

[1,2,3]-(?)**Triphénylbenzène**, F. 157° (B. 26, 69); on a préparé synthétiquement un certain nombre de dérivés hydrogénés du [1,2,3]-triphénylbenzène (comp. C. 1898 II, 979; 1904 I, 806; B. 32, 2009).

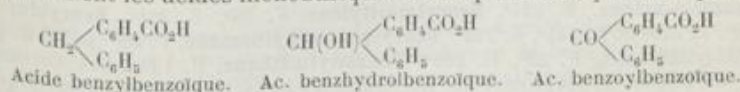
ID. 1,2,4,5-Tétraphénylbenzène $C_6H_2(C_6H_5)_4$, F. 278°. On l'obtient à partir de la pinacone cyclique qui prend elle-même naissance à partir du diphenylbenzoylbutadiène (v. ce nom) (A. 302, 210).

II. Groupe du benzylbenzène ou diphenylméthane.

Le représentant le plus simple de ce groupe est le benzylbenzène ou diphenylméthane d'où dérivent les alcoyldiphénylméthanés et les composés résultant de la substitution, dans les restes benzéniques, d'atomes d'H par les groupements NO_2 -, NH_2 - ou OH -. En particulier, la substitution d'un atome d'H d'un des restes benzéniques par le groupement OH conduit à un benzhydrol ou diphenylcarbinol qui, par oxydation, se transforme en benzophénone ou diphenylcétone. Aux carbures, alcools secondaires et cétones dont les représentants les plus simples sont :



se rattachent les acides monobasiques correspondants, par exemple :



1. Hydrocarbures (diphénylméthanés).

Modes de formation. — On les obtient : 1. par condensation du chlorure de benzyle avec le benzène en présence de poudre de zinc (Zincke A. 159, 374) ou de chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts).

2. Par condensation de la formaldéhyde, du méthylal (t. I) ou du diacétate de méthylène (t. I) avec le benzène sous l'influence de l'acide sulfurique (Baeyer, *B.* 6, 963). Ces deux réactions sont susceptibles d'une large généralisation. C'est ainsi que l'on a pu préparer, à l'aide de la deuxième réaction et en remplaçant l'aldéhyde formique par d'autres aldéhydes, un grand nombre d'hydrocarbures dans lesquels deux restes benzéniques sont unis au même atome de carbone (v. *as*-diphényléthane p. 647). 2a) L'alcool benzylique se condense également avec le benzène sous l'influence de l'acide sulfurique en donnant naissance au diphénylméthane (*B.* 6, 963).

3. Réduction des cétones auxquelles les benzylbenzènes donnent naissance par oxydation.

Certains dérivés du diphénylméthane prennent naissance comme produits accessoires dans les différentes réactions suivantes : 4. action du sodium sur un mélange de bromobenzènes et d'alcoylbenzènes (v. p. 591 et *B.* 33, 334) ; 5. oxydation des alcoylbenzènes par MnO_2 et SO_3H_2 : le toluène conduit dans ces conditions au tolylphénylméthane (*B.* 33, 464).

Diphénylméthane, benzylbenzène $CH_2(C_6H_5)_2$, F. 26°, E. 261°. On l'obtient : 1. par condensation du benzène avec le chlorure de benzyle en présence de poudre de zinc ou de chlorure d'aluminium, 2. par condensation du chlorure de méthylène avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium, par condensation 3. du méthylal, 4. de l'alcool benzylique avec le benzène sous l'influence de l'acide sulfurique, 5. par réduction de la benzophénone à l'aide de poudre de zinc, de zinc et d'acide sulfurique, ou d'acide iodhydrique et de phosphore, 6. par distillation de l'acide diphénylacétique (p. 650) sur la chaux sodée (Iéna, 1870, *A.* 155, 86).

Le diphénylméthane possède une odeur d'oranges. Lorsqu'on le dirige à travers un tube maintenu au rouge, il se transforme en diphénylène-méthane ou fluorène (v. ce nom) ; l'acide chromique l'oxyde en benzophénone (p. 609). Par contre, l'acide nitrique concentré l'oxyde en *p*- et *o*,*p*-dinitro- et tétranitrodiphénylméthane (*A.* 283, 154).

Benzyltoluènes, phényltolylméthanes $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Par action de poudre de zinc sur un mélange de chlorure de benzyle et de toluène, on obtient, à côté d'anthracène (v. ce nom), un mélange non séparable d'*o*- et de *p*-benzyltoluènes. Le *p*-benzyltoluène pur, E. 285°, s'obtient en chauffant la *p*-phényltolylcétone avec la poudre de zinc ; il semble également prendre naissance par action de sodium sur le *p*-bromotoluène à côté de *p*-ditolyle (p. 592). On obtient d'autre part un pentaméthyl-diphénylméthane à côté de dimésityle par action du sodium sur le bromomésitylène (v. plus haut).

Benzyl-*p*-xylène, E. 294°. **Benzylmésitylène**, F. 36°, E. 304°. **Benzylduroils**, F. 60°, E. 310° et F. 143°, E. 326°. **Benzylpentaéthylbenzène**, F. 88° (*B.* 26, R. 58). ***p*-Ditolylméthane**, F. 22°, E. 286°. **Dimésitylméthane**, F. 139°. Les carbures dissymétriques se préparent par les méthodes 1 et 4, les carbures symétriques par la méthode 1.

Nitrodiphénylméthanes (*A.* 283, 157). — ***o*-Nitrobenzylbenzène**, liquide, condensation du chlorure d'*o*-nitrobenzyle avec le benzène en présence de $AlCl_3$ (*B.* 18, 2402 ; 29, 4303). ***m*-Nitrobenzylbenzène**, liquide et ***p*-nitrobenzylbenzène**, F. 31°, condensation des alcools nitrobenzyliques avec le benzène en présence de SO_3H_2 (*B.* 16, 2716).

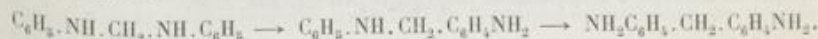
o₂-Dinitrodiphénylméthane, F. 159°, élimination des groupements NH₂ (désamidation) dans la molécule du p-diamino-o-dinitrodiphénylméthane (*J. pr. Ch.* [2], 65, 327).

m₂-Dinitrodiphénylméthane, F. 174°, condensation de l'alcool m-nitrobenzylique avec le nitrobenzène ou de la formaldéhyde avec le nitrobenzène en présence d'acide sulfurique (*B.* 27, 2293, 2321). **m,p-Dinitrodiphénylméthane**, **p-nitrobenzyl-m-nitrobenzène**, F. 103°. **p₂-Dinitrodiphénylméthane**, F. 183°; on l'obtient à partir du diphénylméthane, à côté d'o,p-dinitrodiphénylméthane, F. 118° (*B.* 27, 2110; *A.* 194, 363). **Tétranitrodiphénylméthane**, F. 172°; il fournit avec les alcalis des sels bleu foncé (*B.* 21, 2475).

Aminodiphénylméthanes. — **o-Aminodiphénylméthane**, liquide; il se transforme en acridine lorsqu'on fait passer ses vapeurs sur de l'oxyde de plomb au rouge (v. ce nom) et en fluorène (v. ce nom) par action de l'acide nitreux (*B.* 27, 2786). **m- et p-Aminodiphénylméthane**, F. 46° et 34° (*B.* 16, 2718).

o₂-Diaminodiphénylméthane, F. 160° (v. *J. pr. Ch.* [2], 65, 331).

p₂-Diaminodiphénylméthanes. — On les obtient: 1. en chauffant les méthylènedianilines (p. 104) avec les chlorhydrates d'anilines; il est possible que dans cette réaction, il se forme comme produits intermédiaires des aminobenzylanilines (p. 277) qui se transposeraient ultérieurement en diaminodiphénylméthanes:



L'exactitude de ce mécanisme semble être démontrée 2. par la facilité avec laquelle les diaminodiphénylméthanes prennent naissance lorsqu'on chauffe les aminobenzylanilines avec les chlorhydrates des amines phénoliques (*C.* 1900 I, 1110; comp. *B.* 33, 250).

p₂-Diaminodiphénylméthane, F. 85°; il se transforme lorsqu'on le chauffe avec l'aniline ou l'o-toluidine en présence d'un agent d'oxydation, en parosaniline ou rosaniline (*B.* 25, 303).

Tétraméthyl-p₂-diaminodiphénylméthane, F. 91°; on l'obtient en chauffant la diméthylaniline avec l'iodure de méthylène, le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone et par condensation de la diméthylaniline avec la formaldéhyde en présence d'acide chlorhydrique (*B.* 35, 359), avec le méthylal ou avec CS₂ en présence de zinc. L'hydrogène du groupement CH₂ lié aux radicaux basiques est facilement substituable par le soufre, v. p₂-tétraméthyldiaminothiobenzophénone (p. 613). **Diaminodiphénylméthanes isomères**, v. *A.* 283, 149. **p₂-Diamino-o₂-dinitrodiphénylméthane** et produits de réduction correspondants, v. *C.* 1910 II, 369. **p₂-Dihydrazinodiphénylméthane** CH₂(C₆H₄.NHNH₂)₂, F. 140° (*J. pr. Ch.* [2] 74, 155).

Oxybenzylbenzènes. — **p-Benzylphénol**, F. 84°, E. 325° (dans un courant de CO₂); on l'obtient 1. par condensation du chlorure de benzyle avec le phénol en présence de zinc (*C.* 1904 I, 634), 2. par condensation de l'alcool benzylique avec le phénol sous l'influence de l'acide sulfurique concentré ou du chlorure de zinc, 3. à partir du p-aminodiphénylméthane. Les produits de bromuration de ce phénol se laissent transformer partiellement, d'une manière analogue aux bromures des alcools phénols bromés (p. 348), en **méthylènequinones**, par exemple C₆H₅CH:C₆H₄Br₂:O + H₂O, précipité jaune qui se transforme facilement en dibromoxybenzhydrol (*A.* 334, 367).

Aminobenzylphénols; on les obtient facilement par condensation des alcools aminobenzylés avec les phénols (C. 1903 I, 288). **p-Dialcoylaminobenzylphénols**, par exemple $C_6H_2OHBr_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4[N(CH_3)_2]$, condensation des bromures d'o- et p-pseudophénols (p. 349) avec les anilines tertiaires (A. 334, 264).

o₂-Dioxydiphénylméthane; il n'est connu que sous forme de son anhydride, le xanthène (v. ce nom). **p₂-Dioxydiphénylméthane**, F. 158°; on l'obtient par fusion de l'acide diphénylméthanedisulfonique avec les alcalis (A. 194, 318). Son éther oxyde diméthylé, F. 52°, se prépare par action de l'acide sulfurique concentré sur une solution d'anisol et de méthylal dans l'acide acétique (B. 7, 1200). Par bromuration énergique, il donne naissance à un heptabromure qui se transforme facilement, par départ d'HBr, en une *méthylènequinone* $O:C_6Br_3H:CHC_6BrH_3(OH)$, aiguilles rouges, F. 245° (J. pr. Ch. [2], 58, 441; A. 330, 61). Les p₂-dioxydiphénylméthanes substitués s'obtiennent par différents procédés à partir des alcools p-oxybenzylés et des dérivés halogénés des pseudophénols qui en dérivent (A. 356, 124).

Les polyphénols se condensent très facilement avec la formaldéhyde en donnant naissance à des polyoxydiphénylméthanes: **méthylènedipyrrocatechine**, F. 220° (décomp.) (B. 26, 254). **Méthylènedirésorcine**, **méthylènediorcine**, **méthylènediphloroglucine** (A. 329, 269; C. 1907 I, 547), comp. également p. 243, 248.

Méthylènebishydrorésorcine $CH_2(C_6H_3O_2)_2$, F. 132°, condensation de l'hydro-résorcine (p. 495) avec la formaldéhyde; elle fournit par action de l'anhydride acétique à l'ébullition l'*octohydroxanthènedione* $CH_2(C_6H_3O)_2O$, avec l'ammoniaque la *décahydro-acridinedione* $CH_2(C_6H_4O)_2NH$ (A. 303, 356).

2. Alcools (benzhydrols).

Diphénylcarbinol, benzhydrol $HO \cdot CH(C_6H_5)_2$, F. 68°; il bout à 298° en se décomposant partiellement en eau et éther oxyde du benzhydrol $O[CH(C_6H_5)_2]_2$, F. 109° (B. 34, 1965). Le benzhydrol s'obtient par action de l'eau à 150° sur le diphénylbromométhane et, plus facilement, à partir de la benzophénone par action de l'amalgame de sodium ou par action de la potasse alcoolique et de la poudre de zinc, à côté de benzopinacone, (A. 184, 174); on le prépare synthétiquement par condensation de l'éther formique avec le bromure de phénylmagnésium (C. 1902 II, 1209). Par oxydation ou par action de la chaleur en présence de mousse de platine, il donne naissance à la benzophénone (B. 36, 2816). Le benzhydrol se condense avec les quinones et les dérivés quinoniques avec introduction, dans le noyau quinonique, de un ou deux groupements $CH(C_6H_5)_2$ (B. 32, 2146; 33, 799). **Phényl-p-tolylcarbinol**, E. 52° (A. 194, 265).

Chlorure de diphénylcarbinol, diphénylchlorométhane, F. 14°, action de HCl sur le benzhydrol ou de PCl_5 à chaud sur le diphénylméthane; il se dédouble sous l'influence de la chaleur en HCl et tétraphényléthylène (p. 668) (B. 7, 1128). **Diphénylbromométhane**, F. 45°, action du brome sur le diphénylméthane; il conduit par action de ZnO à l'éther oxyde du benzhydrol (C. 1900 I, 1291).

Benzhydrylamine $NH_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$, E. 288°, à partir du diphénylbromométhane et de la benzophénone-oxime (B. 19, 3233; 35, 4545; C. 1901 I, 1002). On obtient, d'autre part, par ce même procédé des *alcoylbenzhydrylamines homologues* (B. 24, 2797). Dérivé formylé, F. 132°, condensation de la benzophénone avec le formiate d'ammonium à 200-250° (B. 19, 2129). Formamidine-benzhydryle $CH(NH)NHCH(C_6H_5)_2$, condensation du sesquichlorhydrate d'acide cyanhydrique $2CNH \cdot 3HCl$ avec le benzène en présence de $AlCl_3$ (comp. p. 353) (B. 34, 1771). Dibenzhydrylamine, F. 136°. Phénylbenzhydrylamine $C_6H_5NH \cdot CH(C_6H_5)_2$,

E. 233°; on l'obtient par dédoublement sous l'influence des acides du produit de fixation de C_6H_5MgBr sur la benzylidène-aniline (B. 38, 1767).

β -Benzhydrylhydroxylamine, [diphénylaminométhane] $HO.NH.CH(C_6H_5)_2$, F. 78°; on l'obtient par ébullition d'une solution de diphénylbromométhane et d'acétoxime avec l'acide acétique et l'eau (A. 278, 364).

Benzhydrylhydrazine $(C_6H_5)_2CH.NHNH_2$, F. 59°, E. 188° et bisbenzhydrylhydrazine $(C_6H_5)_2CH.NHNH.CH(C_6H_5)_2$, F. 133°, réduction par l'amalgame de sodium et l'alcool de la benzophénone-hydrazone et de la bisbenzophénone-hydrazone (p. 611); la benzhydrylhydrazine se décompose par action de l'acide chlorhydrique à l'ébullition en diphénylchlorométhane et hydrazine (J. pr. Ch. [2], 67, 112).

o-Aminobenzhydryl $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH(OH)C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, F. 120°; il se prépare par réduction de l'o-aminobenzophénone et jouit comme l'alcool o-aminobenzyle (p. 278) de la propriété de donner naissance à des combinaisons hétérocycliques (B. 29, 1034). L'o-oxybenzhydrylamine isomère $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH(NH}_2\text{)C}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$, F. 103°, s'obtient par réduction du phénylindoazène (v. ce nom) (C. 1898 II, 284).

p-Oxybenzhydryl $HO[C_6H_4]CH(OH)C_6H_5$, F. 161°, réduction du benzoylphénol (A. 210, 253). o,p-Dioxybenzhydryl; on l'obtient par condensation de la benzaldéhyde avec la résercine sous l'influence des alcalis (C. 1910 I, 920). o,p-Tétraméthoxybenzhydryl, F. 179°, condensation de l'éther oxyde diméthyle de la v-iodorésorcine avec l'éther formique en présence de magnésium (A. 372, 128).

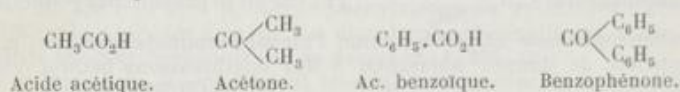
La benzaldéhyde ou la p-nitrobenzaldéhyde se condensent par aldolisation avec les anilines, en particulier la diméthylaniline, en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, en donnant naissance à des dérivés du diphénylméthane ($ZnCl_2$ ou l'acide oxalique conduisent à des dérivés du triphénylméthane): p-nitro-p-aminobenzhydryl $NO_2.C_6H_4.CH(OH)C_6H_4.NH_2$ (C. 1901 I, 866); p-diméthylaminobenzhydryl $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.N(CH_3)_2$, F. 69° et p-diméthylamino-p-nitrobenzhydryl, F. 96° (B. 21, 3292). Cette dernière combinaison fournit par réduction le p-diméthylamino-p-aminodiphénylméthane, F. 165°.

p-Tétraméthyl-diaminobenzhydryl, F. 96°; on l'obtient par réduction de la p-tétraméthyl-diaminobenzophénone ainsi que par oxydation du tétraméthyl-diaminodiphénylméthane à l'aide de PbO_2 (B. 35, 359); les acides minéraux étendus à l'ébullition le dédoublent en diméthylaniline et diméthylaminobenzaldéhyde (B. 27, 3316). A l'état solide, le p-tétraméthyl-diaminobenzhydryl est incolore et bleu en solution (B. 20, 1733 Ann.) En solution acide, le tétraméthyl-diaminobenzhydryl possède, peut-être, comme l'auramine (p. 613), une structure quinonique (B. 30, 2803; 33, 283). C'est un composé très actif. Par contact prolongé ou par ébullition avec les alcools, il fournit des éthers oxydes: éther méthyle $CH_3OCH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, F. 72° (C. 1902 I, 471); il se combine à H_2S en solution alcoolique en fournissant le tétraméthyl-diaminobenzothiohydryl $HS.CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, F. 82°. Il se condense spontanément avec les amines aromatiques en donnant naissance aux tétraméthyl-diaminobenzhydryl-arylamines $ArNHCH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, ou arylleucauramines; la leucauramine la plus simple $NH_2CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, F. 135°, s'obtient par réduction de l'auramine (p. 613) à l'aide d'amalgame de sodium et d'alcool en milieu alcoolique; par oxydation, elle régénère l'auramine. Les leucauramines se combinent au sulfure d'ammonium en fournissant le sulfure de

tétraméthyl-diaminobenzhydryle $S[CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2]_2$, F. 172° (B. 35, 375, 913). — L'hydrol se combine également aux composés à groupements CH_2 actifs tels que des éthers malonique, acétylacétique, etc... (C. 1910 I, 181). Il se condense enfin avec les quinones et les dérivés quinoniques de la même manière que le benzhydryl lui-même (p. 606 ; B. 34, 881, etc...).

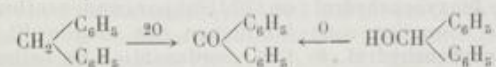
3. Cétones (benzophénones).

Les cétones du groupe du benzylbenzène possèdent avec les acides aromatiques les mêmes relations que les cétones acycliques avec les acides monobasiques :



et cette analogie se poursuit jusque dans les modes de formation.

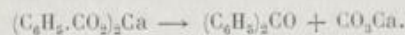
Modes de formation. — 1. Oxydation chromique a) des benzylbenzènes et b) des benzhydrols :



Lorsque sur le groupement CH_2 lui-même se trouvent fixés des restes alcoyles ou carboxyles, ces restes sont éliminés par oxydation avec formation de cétones ; lorsqu'au contraire ce sont les restes benzéniques qui renferment les groupements alcoyles, ces derniers sont oxydés à l'état de groupements carboxyles.

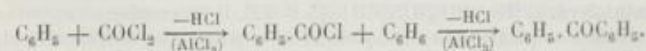
2. Action de l'eau à chaud sur les chlorures cétoniques (v. chlorure de benzophénone p. 609).

Méthodes synthétiques. — 3. Distillation des sels de calcium des monoacides aromatiques monocycliques dont les groupements carboxyles sont fixés directement sur le reste benzénique :



4. Condensation de l'acide ou de l'anhydride benzoïque avec le benzène en présence de P_2O_5 .

5. Condensation du chlorure de benzoyle ou du chlorure de carbonyle avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium. Dans le deuxième cas, il se forme intermédiairement des chlorures d'acides qui se transforment ultérieurement en cétones (B. 10, 1854) :



6. Condensation du tétrachlorure de carbone avec les carbures aromatiques et leurs produits de substitution halogénés en présence de $AlCl_3$: il se forme des chlorures de benzophénone qui, chauffés avec l'eau, se transforment en cétones (C. 1904 I, 283 ; 1905 I, 1248).

7. Action du mercure-diphényle sur les chlorures d'acides tels que le chlorure de benzoyle.

Propriétés. — 1. Les cétones chauffées avec la poudre de zinc ou l'acide iodhydrique et le phosphore rouge se réduisent en hydrocarbures : la benzophénone conduit ainsi au diphénylméthane. 2. L'amalgame de sodium réduit les cétones en alcools secondaires (benzhydrols) et pinacones.

3. Dédoublément des alcoylbenzophénones sous l'influence de l'acide phosphorique, des acides iodhydrique ou chlorhydrique, en hydrocarbures et acides monobasiques, v. B. 32, 1565, 1908.

Benzophénone, diphenylcétone $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, E. 307° (E.₁₂ 162°), connue sous deux modifications : la forme labile, F. 26°, s'obtient à partir de l'isomère stable, F. 46°, par action de l'air sur ses solutions ou par ébullition ; inversement, la modification labile fournit la forme stable soit spontanément à la longue, soit plus rapidement et avec dégagement de chaleur considérable, par contact avec une trace de la modification stable (B. 26, R. 386; C. 1898 I, 1177; 1900 I, 340). On les obtient par les modes généraux de formation : 1. oxydation du diphénylméthane, de l'as-diphényléthane (p. 647), du benzhydrol, de l'acide diphénylacétique (p. 650), etc., 2. à partir du chlorure de benzophénone, 3. distillation du benzoate de calcium (Péligot, A. 12, 41), 4. action de P_2O_5 sur un mélange d'acide benzoïque et de benzène, 5. condensation du chlorure de carbonyle ou du chlorure de benzoyle avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium, 6. on l'obtient également, à côté d'acide benzoïque et de triphénylcarbinol, par condensation du chlorure de benzoyle avec le mercure-diphényle, 7. on la trouve enfin parmi les produits de fixation de CO_2 sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ (B. 36, 3005). Fondue avec la potasse caustique, elle se dédouble en acide benzoïque et benzène; chauffée avec l'amidure de sodium en milieu benzénique, elle se dédouble en benzamide et benzène (C. 1909 II, 22). Elle se transforme par réduction en diphénylméthane, benzhydrol et benzopinacone (p. 668). Hexahydrobenzophénone, F. 54°, condensation du chlorure d'hexahydrobenzoyle avec le benzène en présence de AlCl_3 (B. 30, 1940).

Benzophénones homologues. — **o-Phényltolylcétone**, E. 315°; elle se transforme lorsqu'on la fait passer sur de l'oxyde de plomb à chaud en anthraquinone (v. ce nom); chauffée avec de la poudre de zinc, elle se réduit en anthracène (v. ce nom) (B. 6, 754). **m-Phényltolylcétone**, E. 314°. **p-Tolylphénylcétone**, connue sous deux modifications : forme labile, F. 55°, hexagonale; forme stable, F. 59°, monoclinique (A. 189, 84; B. 12, 2299). **p-Ditolylcétone**, F. 92°, E. 333°. **Benzoylxylène**, F. 30°, E. 317° (B. 17, 2847). **Benzoylmésitylène**, F. 36°, E. 317°; **mésitoilmésitylène**, F. 85° (J. pr. Ch. [2], 35, 486; B. 32, 1910), etc..., on les obtient le plus facilement par la méthode 5.

Dérivés de la benzophénone résultant de la substitution de l'oxygène. — **Chlorure de benzophénone, diphenyldichlorométhane** $\text{CCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, E.₂₀ 193°; on l'obtient par action de PCl_5 sur la benzophénone ou par condensation du tétrachlorure de carbone avec le benzène en présence de AlCl_3 (C. 1905 I, 1248);

chauffé avec l'eau, il se transforme en benzophénone; chauffé avec de l'argent ou de la poudre de zinc, il conduit au tétraphényléthylène (p. 668) et à l' α - et à la β -benzopinacoline (B. 29, 1790). Il se combine à 2 molécules d'azote de sodium en fournissant par départ d'azote le *N,x-diphényltétrazol*

$C_6H_5C \begin{matrix} \diagup N(C_6H_5) \cdot N \\ \diagdown N \end{matrix} (B. 42, 3359)$. **Bromure de benzophénone**; on l'obtient en faisant couler du brome goutte à goutte dans le diphénylméthane à 150°.

Les acétals de la benzophénone prennent naissance par condensation du chlorure de benzophénone avec les alcoolates de sodium ou de la benzophénone avec les éthers orthoformiques (v. p. 426): **benzophénone-diméthyl- et diéthylacétal**, F. 107° et 52°, E. 289° et 295° (B. 29, 2932, R. 774).

Thiobenzophénone $CS(C_6H_5)_2$, F. 117°; on l'obtient par condensation du benzène avec le thiophosgène $CSCl_2$ en présence de chlorure d'aluminium; les éthers oxydes phénoliques réagissent plus facilement que les hydrocarbures (B. 28, 2869). La thiobenzophénone prend en outre naissance par action du sulfure de phosphore sur la benzophénone ou, plus facilement encore, par action d'une solution de sulfure de potassium alcoolique sur le chlorure de benzophénone. La thiobenzophénone est une huile colorée en bleu qui se solidifie à basse température en aiguilles bleues. Sous l'influence de la poudre de cuivre, elle se transforme en tétraphényléthylène (B. 29, 2944).

Benzophénone-diéthyl- et -dibenzylmercaptol $(C_6H_5)_2C(SCH_2C_6H_5)_2$, F. 144°; ils fournissent par oxydation ménagée les sulfonals correspondants, F. 137° et 208° (B. 35, 2343).

Diphényldinitrométhane $(C_6H_5)_2C(N_2O_2)$, F. 78°; on l'obtient en faisant agir le tétroxyde d'azote en milieu étheré sur une solution de benzophénone-oxime. Réduit par la poudre de zinc et l'acide acétique, il régénère la benzophénone-oxime en même temps qu'il se forme dans cette réaction de la benzhydrylamine (B. 23, 3490).

Iminobenzophénone $(C_6H_5)_2C=NH$, huile incolore que l'on obtient par action d'ammoniaque sur une solution alcoolique de benzophénone (C. 1905 II, 553). Son chlorhydrate s'obtient en chauffant le chlorure de benzophénone avec l'uréthane à 130°. L'eau froide la dédouble facilement en benzophénone et chlorhydrate d'ammoniaque. La **phénylbenzylidène-sul-**

time $C_6H_5 \begin{matrix} \diagup C(C_6H_5) \\ \diagdown SO_2 \end{matrix} N$, F. 164°, que l'on obtient par condensation du chlorure de pseudo-saccharine (p. 346) avec le benzène en présence de $AlCl_3$, doit être envisagée comme un dérivé de l'imino-benzophénone (B. 29, 2296).

Phényliminobenzophénone, benzophénone-anile $(C_6H_5)_2C=N.C_6H_5$, F. 116°, condensation du chlorure de benzophénone avec l'aniline (A. 187, 199) ou de la benzophénone avec l'aniline à 240-250° ou enfin de C_6H_5MgBr avec l'éther phényliminobenzoïque $C_6H_5C(OCH_3):NC_6H_5$ (C. 1906 I, 1431); elle fournit avec les acides des sels instables et se combine à l'iode de méthyle en donnant naissance à un produit d'addition, F. 202° (B. 35, 2613). On obtient toute une série de benzophénone-aniles o-substitués, tous colorés en jaune plus ou moins foncé (v. auramine, p. 613), en chauffant les cétones correspondantes avec l'aniline en présence d'acide sulfurique (B. 32, 1683).

Benzophénone-oxime $(C_6H_5)_2C:NOH$, F. 140°; elle se transpose sous l'influence de l'acide sulfurique à 100°, de l'acide chlorhydrique, de l'acide acétique, etc... en benzanilide (p. 311). Lorsqu'on fait agir PCl_5 sur la benzophénone-oxime, on obtient, au lieu du chlorure attendu $(C_6H_5)_2C:NCl$, le chlorure de benzanilide-imide (p. 317) (B. 22, R. 591).

La benzophénone-oxime n'est connue que sous une seule modification (v. B. 28, R. 1008), tandis que les benzophénone dissymétriques telles que la bromobenzophénone, la phényltoylcétone, etc., fournissent deux oximes (B. 23, 2776). L'hexahydrobenzophénone (p. 609) fournit également deux oximes, α -, F. 158°, β -, F. 111°, la forme α s'isomérisant en benzoylaminocyclohexane (p. 492), la forme β , par contre, en hexahydrobenzanilide (p. 507) (B. 30, 2862).

Benzophénone-hydrazone $(C_6H_5)_2C:NNH_2$, F. 98° et **bisbenzophénone-hydrazone**, **diphénylcétazine** $(C_6H_5)_2C:N.N:C(C_6H_5)_2$, F. 162° (J. pr. Ch. [2], 44, 194). **Benzophénone-semicarbazone**, F. 163°.

Benzophénone-phénylhydrazone $(C_6H_5)_2C:N.NHC_6H_5$, F. 137° (B. 19, R. 302).

Benzophénone halogénées. — On les obtient généralement par la méthode 5 (p. 608). **o-Bromobenzophénone**, F. 42°; l'atome de brome qu'elle renferme jouit d'une mobilité toute particulière. L'**o-bromobenzophénone-oxime**, F. 132°, soumise à l'action des alcalis se transforme par élimination d'HBr en **phényl-**

indoxazène $C_6H_5 \begin{matrix} \text{C}(C_6H_5) \\ \text{N} \\ \text{O} \end{matrix}$ (v. ce nom) (B. 27, 1452); les **m-** et **p-bromobenzophénone**, F. 125° et 82°, fournissent, à l'inverse de l'**o-bromobenzophénone**, deux oximes isomères (B. 25, 3293; A. 264, 452, 474).

Les **m-** et **p-dibromobenzophénone** sym. $(BrC_6H_4)_2CO$, F. 142° et 171°, ne donnent qu'une seule oxime (A. 264, 460). **o,p-Dibromobenzophénone**, F. 52°; elle fournit une oxime, F. 141°, qui se transforme facilement en **p-bromophénylindoxazène** (B. 27, 1453). **o-Chlorobenzophénone-oxime** et **o-iodobenzophénone-oxime**; elles donnent lieu à la formation de phénylindoxazène, la première moins facilement, la deuxième plus facilement que l'**o-bromobenzophénone-oxime** (B. 26, 1250).

Hexachlorure de benzophénone $C_6H_2COC_6H_2Cl_6$, F. 215°, action du chlore en milieu chloroformique sur la benzophénone; il se transforme sous l'action de la chaleur en **trichlorobenzophénone** $C_6H_2COC_6H_2Cl_3$, F. 131° (C. 1898 I, 1178).

Nitrobenzophénone. — **o-, m- et p-Nitrobenzophénone**, F. 195°, 94° et 138° (B. 16, 2747; 18, 2401; J. pr. Ch. [2] 65, 308). Lorsqu'on soumet l'**o-nitrobenzophénone-oxime** à l'action de la soude à l'ébullition, elle se transforme de la même manière que les benzophénone-oximes **o-halogénées** (v. plus haut) en phénylindoxazène (B. 26, 1250). Chauffée sous pression ordinaire, elle se transforme, vraisemblablement avec formation intermédiaire de phénylanthranile (v. plus loin), en acridone (B. 42, 591). **o-, m-, p-Dinitrobenzophénone**, F. 188°, 148° et 189°. **o,m-, o,p-, m,p-Dinitrobenzophénone** $(NO_2C_6H_4)_2CO$, F. 126°, 196° et 172°. Par nitration de la benzophénone, on obtient les **o-** et **o,m-dinitrobenzophénone** (A. 283, 164; B. 27, 2111). **o,p-Tétranitrobenzophénone**, F. 225° (B. 27, 2318). Autres benzophénone substituées, v. A. 286, 306 et C. 1904 II, 110.

C-Phénylanthranile $C_6H_5 \begin{matrix} \text{C}(C_6H_5) \\ \text{N} \\ \text{O} \end{matrix}$, cristaux jaune pâle, F. 53°; il peut être considéré comme l'anhydride interne de l'**o-hydroxylaminobenzophénone**. On l'obtient d'une manière analogue à l'anthranile (p. 333) et au C-méthylanthranile (p. 298), par réduction de l'**o-nitroacétophénone** à l'aide d'étain et d'acide acétique, par oxydation de l'**o-aminoacétophénone** à l'aide d'acide oxysulfurique (B. 42, 1723), enfin, en petite quantité, par condensation de l'**o-nitrobenzaldéhyde** avec le benzène en présence d'acide sulfurique concentré (B. 41, 1845). Chauffé à pression ordinaire, il se transpose en acridone isomère (p. 612) (B. 42, 592). Cette même transposition s'effectue également par action

dride *o*-sulfobenzoïque avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium (B. 33, 3486).

Acide benzophénone-3,3(?)-disulfonique $(\text{SO}_2\text{HC}_6\text{H}_4)_2\text{CO}$, chlorure, F. 138° (C. 1898 II, 347).

Oxybenzophénones. — Elles prennent naissance : 1. à partir des aminobenzophénones, les *o*-aminobenzophénones (p. 612) se transformant principalement en fluorénones; 2. par dédoublement à l'aide de potasse des xanthonés, composés que l'on peut considérer comme des éthers oxydes phénoliques cycliques des o_2 -dioxybenzophénones; 3. par condensation des acides benzoïques ou oxybenzoïques avec les phénols à l'aide de chlorure de zinc ou d'oxychlorure de phosphore (B. 26, R. 587), d'acide sulfurique ou de tétrachlorure d'étain (B. 23, R. 43, 188; 24, 967); 4. par condensation des phénols avec le chlorure de benzoyle en présence de poudre de zinc, de chlorure de zinc ou de chlorure d'aluminium (B. 12, 261); 5. par condensation des phénols ou de leurs éthers benzoïques avec le phénylchloroforme en présence d'oxyde de zinc (B. 10, 1969); 6. par condensation du phénylchloroforme avec les phénols sous l'influence des alcalis (B. 24, 3677); 7. par condensation des chlorures d'acides phénolcarboniques ou de leurs dérivés méthylés, acétylés ou carbométhoxylés avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium (A. 346, 381; B. 42, 1015).

Oxybenzophénones ne renfermant qu'un seul oxhydryle dans un des restes benzéniques. ***o*-Oxybenzophénone**, *o*-benzoylphénol, F. 41°; on l'obtient par la méthode 6 à côté de benzoate de phényle et, d'autre part, par dédoublement du phénylindoxazène (B. 29, R. 350); on la prépare par condensation du chlorure d'acide méthylsalicylique avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium (B. 35, 2814). ***o*-Méthoxybenzophénone**, F. 39°, v. B. 44, 332. ***o*-Oxybenzophénone-anile**, F. 138°, v. p. 610. ***m*-Oxybenzophénone**, F. 116°, modes de formation 1, 4, 5 et 7. (B. 25, 3533); ***m*- et *p*-méthoxybenzophénone**, F. 37° et 61°, E. 343° et 355°, condensation des chlorures de *m*- et *p*-méthoxybenzoyle avec le benzène en présence de AlCl_3 (B. 35, 2813). **o_2 - et m_2 -*p*-Dioxybenzophénone**, F. 173°, 170°, 210° et *o,m*-, *o,p*-dioxybenzophénone, F. 126°, F. 151°, à partir des diaminobenzophénones correspondantes. L' o_2 -dioxybenzophénone s'obtient également à partir de son anhydride; la xanthone ou oxyde de diphenylèneacétone, que l'on fond avec précaution avec la potasse caustique (B. 19, 2609). ***o,p*- et *p}_2-Dioxybenzophénones***; elles se forment également par condensation de l'acide salicylique avec le phénol en présence de tétrachlorure d'étain (A. 354, 177). La p_2 -dioxybenzophénone prend naissance lorsqu'on chauffe l'aurine, la benzaurine, la phénolphtaléine, la rosaniline avec de l'eau ou de la potasse caustique (B. 16, 1931). ***m,p*-Dioxybenzophénone**, F. 206°, à partir de la diamine correspondante.

Oxybenzophénones renfermant dans un des restes benzéniques plus d'un oxhydryle. — On les obtient en particulier par la méthode 3. Nous citerons en particulier les cétones qui dérivent de l'acide pyrogallique ou de l'acide gallique et qui, comme l'alizarine, sont des colorants teignant sur mordants (B. 30, 2590). La matière colorante obtenue par condensation de l'acide benzoïque avec le pyrogallol $(\text{HO})_3[2,3,4]\text{C}_6\text{H}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ se trouve dans le commerce sous le nom de *jaune d'alizarine* A., F. 140° (A. 269, 295; B. 32, 1686). La **3,4,5-trioxybenzophénone**, F. 176°, que l'on obtient par condensation du chlorure de tricarbométhoxygalloyle avec le benzène en présence de AlCl_3 est isomère de ce dernier colorant (B. 42, 1015).

2,5-Dioxybenzophénone $C_6H_3COC_6H_3[2,5](OH)_2$, F. 125°; on l'obtient par condensation de la benzaldéhyde avec la quinone à la lumière solaire (B. 24, 1340; 41, 143; p. 252). **o₂,p₂-Tétraoxybenzophénone** $[(OH)_2C_6H_3]_2CO$; on l'obtient en fondant le chlorure de fluorescéine (p. 642) avec la soude; sous l'influence de la chaleur, elle se transforme en *dioxyxanthone* (B. 32, 2103). **2,3,2',3'-Tétraméthoxybenzophénone**, F. 409°, fixation de CO_2 sur l'éther oxyde diméthylé de l'iodohydroquinone en présence de Mg (B. 41, 4423).

Les écorces de bois de coto et de paracoto, arbres originaires de Bolivie, employées en thérapeutique renferment toute une série de dérivés de la benzophénone: **cotoïne** $C_6H_3CO.C_6H_2(OH)_2(OCH_3)$, F. 130°, **hydrocotoïne** $C_6H_3CO.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$, F. 98° (C. 1898 I, 667), **méthylhydrocotoïne** $C_6H_3CO.C_6H_2(OCH_3)_3$, F. 113° (B. 25, 1119; 26, 2340; 27, 419), qui sont des éthers méthyliques de la benzoylphloroglucine, et la **protocotoïne** $(CH_3O)_2(HO).C_6H_2.CO.C_6H_2(O_2CH_2)$, F. 141°, ainsi que la **méthylprotocotoïne** $(CH_3O)_3.C_6H_2.CO.C_6H_2(O_2CH_2)$, F. 134°, dérivés de la 1,3,5-trioxybenzoprotocatéchone. L'oxydation permanganique transforme la protocotoïne en acétopipérone (p. 359; B. 34, 1468; comp. également C. 1907 I, 817). A ces combinaisons se rattache très étroitement la **maclurine** $(OH)_2[3,4]C_6H_3.CO.C_6H_2[2,4,6](OH)_3$, qui, chauffée avec KOH concentrée, se dédouble en acide protocatéchique et phloroglucine. L'éther pentaméthylé, F. 157°, que l'on obtient par méthylation à l'aide de sulfate neutre de méthyle, s'obtient synthétiquement par condensation du chlorure de véatroyle avec l'éther triméthylé de la phloroglucine en présence de $AlCl_3$ (B. 39, 4022).

4. Acides dérivés du diphénylméthane.

Ces acides peuvent être répartis en trois groupes: A. *Acides diphénylméthanecarboniques*, B. *acides benzhydrolcarboniques*, C. *acides benzophénonecarboniques*.

Acide ms-diphénylméthanecarbonique = acide diphénylacétique, v. p. 650.

A. Acides diphénylméthanecarboniques. — **Acides o-, m-, p-benzylbenzoïques** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H$, F. 117°, 107° et 134°. L'acide o-benzylbenzoïque chauffé avec SO_2H_2 fournit l'*anthranol* (v. ce nom) (B. 25, 3022; 27, 2789; A. 291, 47; B. 9, 633). **o-Cyanodiphénylméthane**, F. 19°, E. 313°; on l'obtient par condensation du chlorure d'o-cyanobenzyle avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium et à partir de l'o-aminodiphénylméthane.

Acides benzyliso- et -téréphtaliques $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CO_2H)_2$ (B. 9, 1763).

Acide diphénylméthane-o₂-dicarbonique $CH_2(C_6H_4[2]CO_2H)_2$, F. 254°; on l'obtient par réduction de la lactone de l'acide benzhydrol-o₂-dicarbonique et de la dilactone de l'acide benzophénone-o₂-dicarbonique. L'acide sulfurique concentré le transforme en acide anthranolcarbonique (A. 242, 253). **Acide diphénylméthane-m₂-dicarbonique**, F. 220-225°. **Acide diphénylméthane-p₂-dicarbonique**, F. 290° (B. 27, 2324). **Acide diphénylméthane-o,p-dicarbonique**, F. 220° (A. 309, 115).

Acides méthylènedigalliques $CH_2[C_6H(OH)_2COOH]_2$, v. B. 31, 259.

B. Acides benzhydrolcarboniques. — **Lactone benzhydrol-o-carbonique**, *phénylphthalide* $C_6H_4 \begin{matrix} (1)CH-C_6H_5 \\ \diagdown \\ (2)COO \end{matrix}$, F. 115°; on l'obtient par réduction de l'acide o-benzoylbenzoïque et par dédoublement de l'acide benzhydrol-o-dicarbonique sous l'influence de la chaleur. L'acide correspondant à la lactone n'est pas susceptible d'existence; ses sels, par contre, sont connus. PCl_5 trans-

forme la lactone en anthraquinone (B. 21, 2005). **o-Cyanobenzhydrol** $C_6H_5CH(OH)C_6H_4[2]CN$; on l'obtient à partir de l'o-cyanodiphénylchlorométhane $C_6H_5CHCl.C_6H_4CN$, produit d'action du chlore sur le cyanodiphénylméthane (B. 29, 1315). **Acides m- et p-benzhydrylbenzoïques**, F. 121° et 164° (A. 220, 242). **p-Tolylphtalide**, F. 129° et homologues, v. A. 234, 237. **Oxyphénylphtalide** $C_6H_5\left\{ \begin{array}{l} CHC_6H_4OH \\ \backslash \\ COO \end{array} \right.$, F. 180°; on l'obtient par condensation de l'acide aldé-

hyde phtalique (p. 384) avec le phénol en présence d'acide sulfurique (73 p. 100) (B. 27, 2632; B. 31, 2790).

Acide benzhydrol-o₂-lactonecarbonique $C_6H_5\left\{ \begin{array}{l} CH-C_6H_4CO_2H \\ \backslash \\ COO \end{array} \right.$, F. 202°; on l'obtient par action de la chaleur sur la lactone de l'acide benzhydrol-tricarbonique $(HOOC.C_6H_4)_2C(OH).COOH$, produit d'action des alcalis sur l'acide diphtalylique (p. 664) (A. 224, 233).

C. Acides benzophénonecarboniques. — Ils prennent naissance: 1. par oxydation des alcoyldiphénylméthanés, des alcoylbenzophénones, des acides diphénylméthanecarboniques et des acides benzhydrolcarboniques; 2. par condensation du chlorure de benzoyle avec l'anhydride benzoïque à l'aide de $ZnCl_2$ (B. 14, 647); 3. par condensation de l'anhydride phtalique avec le benzène en présence d' $AlCl_3$ (B. 41, 3627).

Acide o-benzoylbenzoïque $C_6H_5.CO.C_6H_4[2]CO_2H + H_2O$, F. 127° (anhydre); on l'obtient par oxydation de l'o-tolylphénylméthane, de l'o-méthylbenzophénone, des acides o-benzyl- et o-benzhydrylbenzoïques; on le prépare par la méthode 3. Chauffé avec P_2O_5 , il se transforme en anthraquinone; chauffé avec la poudre de zinc, il se transforme en anthracène. Il se condense avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium en donnant naissance à la diphénylphtalide (p. 638), avec le phénol en présence de $SnCl_4$ en fournissant la benzènephénolphtalide (p. 639). L'anhydride acétique à chaud (B. 14, 1865) le

transforme en **acide acétylbenzoylbenzoïque** $C_6H_5\left\{ \begin{array}{l} [1]C(C_6H_5) \text{---} OCOCH_3 \\ \backslash \\ [2]CO \text{---} \end{array} \right. \text{---} O$, F. 117° (comp. acide acétyllévulique, etc.) (C. 1900 I, 260). Anhydride d'oxime, F. 162°, il s'obtient par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'acide benzoylbenzoïque et se transforme à 130° en phtalanile (B. 26, 1262, 1795).

Phényllactazame $C_6H_5\left\{ \begin{array}{l} [1]C(C_6H_5):N \\ \backslash \\ [2]CO \text{---} \end{array} \right. \text{---} \dot{N}C_6H_5$, F. 181° (B. 18, 805).

Les anhydrides phtaliques chlorés se condensent avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium en donnant naissance à des acides benzoylbenzoïques chlorés (A. 238, 338); l'anhydride phtalique se condense de la même manière avec le toluène et d'autres méthylbenzènes en fournissant des acides méthylbenzoylbenzoïques (B. 19, R. 686; A. 311, 178). L'anhydride phtalique se condense avec la diméthylaniline en conduisant à l'**acide diméthylaminobenzoylbenzoïque** $C_6H_4(COOH)COC_6H_4N(CH_3)_2$, F. 205° (A. 307, 305). Produits de transformation et de substitution de cet acide, v. C. 1901 I, 631, 944, etc.

Acide m-benzoylbenzoïque $C_6H_5.CO.C_6H_4[3]CO_2H$, F. 164°, on l'obtient par condensation du chlorure d'isophtalyle avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium (A. 220, 236; B. 13, 320). **Acide p-benzoylbenzoïque**, F. 194°, méthode 1 (B. 9, 92).

Acide benzophénone-o₂-dicarbonique $CO(C_6H_4[2]CO_2H)_2$; il fond sans point de fusion précis entre 150-200° en se transformant en dilactone. On l'obtient par

oxydation permanganique de l'acide benzhydrol-o₂-lactonecarbonique. Dilactone de l'acide benzophénonedicarbonique $\begin{array}{c} \text{CCO} \quad \text{OCO} \\ | \quad \diagdown \quad / \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, F. 212°; on l'obtient

aussi par ébullition de la solution aqueuse de l'acide ou en chauffant sa solution alcoolique avec de l'acide chlorhydrique (A. 242, 246). Acide o,p- et p₂-benzophénonedicarbonique, F. 235° et au-dessus de 360° (A. 309, 98; 311, 96). Acide phtaloylsalicylique COOHC₆H₄COC₆H₃(OH)COOH, F. 244°; on l'obtient par condensation du salicylate de méthyle avec le chlorure de phtalyle en présence de AlCl₃ (A. 303, 280).

Acide benzoylphtalique C₆H₅COC₆H₃[2,3](COOH)₂, F. 183° (avec formation d'anhydride); il s'obtient par condensation de l'anhydride hémimellique avec le benzène en présence de AlCl₃ (A. 290, 217), et se transforme par action de SO₂H₂ concentré en acide anthraquinonecarbonique. Acide 1,3,4-benzoylphtalique, F. 189°; on l'obtient par oxydation de l'acide o-xyloylbenzoïque (A. 312, 99).

Benzylbiphényles C₆H₅CH₂C₆H₄C₆H₅. — Ils prennent naissance par condensation du biphenyle avec le chlorure de benzyle à l'aide de poudre de zinc. p-Benzylbiphényle, F. 85°, E.₁₀₀ 285°. Isobenzylbiphényle, F. 54°, E.₁₁₀ 283-287° (B. 14, 2242).

Acide p-phénylbenzyl-o-benzoïque C₆H₅[4]C₆H₄[1]CH₂[2]C₆H₄[1]CO₂H, F. 184° et acide p-phénylbenzhydrile-o-benzoïque C₆H₅[4]C₆H₄[1]CH(OH)C₆H₄[2]CO₂H, F. 204°; on les obtient par réduction de l'acide p-phénylbenzoyl-o-benzoïque C₆H₅[4]C₆H₄[1]CO[2]C₆H₄[1]CO₂H, F. 225°, produit de condensation du biphenyle avec l'anhydride phtalique en solution dans la ligroïne sous l'influence du chlorure d'aluminium (A. 257, 96; J. pr. Ch. [2] 41, 149).

Dibenzylbenzènes. — On peut introduire un deuxième reste benzyle dans le noyau du benzène ou de ses homologues par des réactions identiques à celles qui ont permis d'y fixer le premier: 1. action de la poudre de zinc (B. 9, 34) ou du chlorure d'aluminium sur une solution de chlorure de benzyle dans les hydrocarbures; 2. condensation du benzène avec le méthylal ou la formaldéhyde sous l'influence de l'acide sulfurique (B. 6, 221; 37, 1467). α- et β-Dibenzylbenzène, F. 86° et 78°. Bis-aminobenzylrésorcine (NH₂C₆H₄CH₂)₂C₆H₂(OH)₂, F. 213°; on l'obtient comme produit accessoire dans la condensation de l'alcool p-aminobenzylique avec la résorcine sous l'influence de l'acide sulfurique étendu à chaud (C. 1903 I, 288).

o₂-Dibenzhydrilbenzène C₆H₄(CHOHC₆H₅)₂, F. 120°; on l'obtient par réduction à l'aide d'amalgame de sodium de l'o₂-dibenzoylbenzène (v. plus loin); sous l'influence des acides minéraux, il perd facilement H₂O en se transformant en

diphénylphtalane sym. C₆H₄ $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, F. 96°, que l'on obtient aussi synthétiquement par déshydratation et réduction du produit d'action de C₆H₅MgBr sur la phénylphtalide (C. 1905 II, 137).

o₂, m₂- et p₂-Dibenzoylbenzènes, phénylènediphénylcétones, phtalophénones C₆H₄(COC₆H₅)₂, F. 146°, 100° et 160°. Les dérivés o- et p- prennent naissance par oxydation des dibenzylbenzènes correspondants (B. 9, 34). Les dérivés m- et p- s'obtiennent par condensation des chlorures de m- et p-phtalyle avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium (B. 13, 320), tandis que le chlorure d'o-phtalyle conduit à la diphénylphtalide (p. 638) (B. 19, 146, 154).

4-Amino-2,4-dibenzoylbenzène $C_6H_5[1]NH_2[2,4](COC_6H_5)_2$, F. 138°; on l'obtient sous forme de son dérivé benzoylé, F. 156°, en chauffant 1 molécule d'aniline avec 3 molécules de chlorure de benzoyle, par transposition intramoléculaire de la dibenzoylaminobenzophénone intermédiairement formée (v. p. 612) (C. 1903 I, 444).

Dibenzoylmésitylène $(CH_3)_3[1,3,5]C_6H(COC_6H_5)_2$, F. 117°, condensation du mésitylène avec 2 molécules de chlorure de benzoyle en présence de $AlCl_3$; il se transforme par oxydation en acides *s*- et *as*-dibenzoylmésitylénique ($C_6H_5CO_2C_6H(CH_3)_2COOH$, F. 222° et 174°, acides *s*- et *as*-dibenzoyluvitiques ($C_6H_5CO_2C_6H(CH_3)(COOH)_2$, F. 262° et 211°, et enfin acide dibenzoyltrimésique ($C_6H_5CO_2C_6H(COOH)_3$, F. 250° (C. 1902 II, 1181).

III.A. Groupe du triphénylméthane.

Le triphénylméthane, le tolyldiphénylméthane et le ditolyldiphénylméthane sont les carbures fondamentaux de la série des *rosanilines*, des *verts malachites*, des *aurines* et des *phtaléines*, et ils peuvent être obtenus à partir de ces matières colorantes par diverses réactions de transformation et de dédoublement.

1. Hydrocarbures. — Les carbures de la série du triphénylméthane se préparent par des méthodes qui ne sont que la généralisation de celles qui conduisent au triphénylméthane lui-même.

Triphénylméthane $CH(C_6H_5)_3$, F. 92°, E. 358°; on l'obtient par les méthodes suivantes :

1. Action du chlorure de benzylidène sur le mercure-diphényle (1872, Kékulé et Franchimont, *B.* 5, 907).

2. Condensation directe du chlorure de benzylidène ou du phénylchloroforme avec le benzène *a*) à l'aide de poudre de zinc, *b*) en présence de $AlCl_3$ (*B.* 12, 976, 1468; 14, 1526).

3. Condensation du chloroforme ou du tétrachlorure de carbone avec le benzène à l'aide de $AlCl_3$ (*A.* 194, 254; 227, 107; *B.* 18, *R.* 327, comp. C. 1902 I, 475).

4. Condensation du chloroforme ou du chlorure de benzylidène avec le bromure de phénylmagnésium (C. 1906 II, 1262).

5. Condensation du benzhydrol avec le benzène en présence de P_2O_5 à 140° (*B.* 7, 1204).

6. Réduction du triphénylcarbinol ou de l'éther bromhydrique du triphénylcarbinol (p. 622) (*B.* 37, 616, 1249; 44, 441).

7. Action de l'acide nitreux et de l'alcool sur le sulfate de di- et triaminotriphénylméthane (*A.* 206, 152). Cette dernière réaction est d'une importance capitale; elle met en évidence, en effet, les relations qui existent entre la *p*-rosaniline et le triphénylméthane.

Le triphénylméthane cristallise dans le benzène avec 1 molécule de benzène de cristallisation $CH(C_6H_5)_3 + C_6H_6$, F. 75°, il cristallise également de ses solutions dans le thiophène, le pyrrol et l'aniline avec 1 molécule de dissolvant (*B.* 26, 853; C. 1906 II, 954). Il conduit par oxydation au triphénylcarbinol et se réduit par action de l'hydrogène en présence de nickel à 220° en tricyclohexylméthane, E. 220 140° (C. 1909 I, 173); chauffé

avec l'acide iodhydrique en présence de phosphore rouge à 280°, il se transforme en benzène et toluène. Chauffé avec du potassium, il fournit le triphénylméthane potassé $(C_6H_5)_3CK$ qui fixe CO_2 en donnant naissance au triphénylacétate de potassium (p. 652).

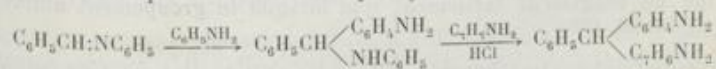
o-, *m*-, *p*-Méthyltriphénylméthane, *diphényl-o*-, *m*-, *p*-tolylméthane $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4CH_3$, F. 83°, 62° et 71°, réduction des carbinols correspondants. Le dérivé méta s'obtient par action de l'acide nitreux, puis de l'alcool sur le sulfate de leucaniline (A. 194, 282; comp. B. 37, 1245). Le *p*-tolyl-diphénylméthane se prépare facilement par condensation du benzhydrol (p. 606) avec le toluène à l'aide de tétrachlorure d'étain (B. 37, 659). *Diphényl-o*-, *m*-, *p*-xylylméthane, F. 68°, 61° et 92°, condensation du benzhydrol avec les *o*-, *m*- et *p*-xylène à l'aide de P_2O_5 (B. 16, 2360).

Dérivés nitrés de substitution. *m*- et *p*-Nitrodiphénylméthane $NO_2.C_6H_4.CH(C_6H_5)_2$, F. 90° et 93°; on les obtient par condensation des *m*- et *p*-nitrobenzaldehydes avec le benzène en présence de $ZnCl_2$ (B. 21, 188; 23, 1622).

p-Trinitrotriphénylméthane $CH(C_6H_4[4]NO_2)_3$, F. 206°, action de l'acide nitrique (D. 1,5) sur le triphénylméthane. Comme le tétranitrodiphénylméthane, il se combine à l'alcoolate de sodium (p. 605) en fournissant un sel de sodium coloré en violet intense et se dissout dans la potasse alcoolique en fournissant une solution violette (B. 21, 2476). Par nitration plus énergique à l'aide d'acide sulfonitrique, on obtient l'*o*-, *p*-hexanitrotriphénylméthane $CH(C_6H_4(NO_2)_2)_3$, F. 260° (décomp.) qui, sous l'action du sulfure d'ammonium en solution alcoolique, se réduit en trinitrotriaminotriphénylméthane (B. 36, 2779).

p-Trinitrodiphényl-*m*-tolylméthane $(NO_2[4]C_6H_4)_2CH.C_6H_4[4]NO_2[3]CH_3$.

Dérivés aminés. — Ils prennent naissance : 1. par réduction des dérivés nitrés correspondants ; 2. par réduction des aminocarbinols correspondants, bases des groupes du vert malachite et de la rosaniline et qui pour cette raison sont aussi fréquemment désignés sous le nom de *leucodérivés* ; 3. par condensation du benzhydrol ou de la benzaldéhyde avec le chlorhydrate d'aniline ou de diméthylaniline à l'aide de P_2O_5 ou de $ZnCl_2$. 4. On obtient des diaminotriphénylméthanés mixtes par la méthode suivante : les benzylidène-anilines (p. 256) se combinent aux amines phénoliques en fournissant des amino-benzhydrylphénylaminés qui donnent naissance par action des sels d'amines aromatiques aux diaminotriphénylméthanés (C. 1900 II, 548) :



Oxydés par le chloranile ou PbO_2 et HCl , etc., leurs sels se transforment en sels des colorants auxquels appartiennent le vert malachite et la rosaniline et qui dérivent du triphénylcarbinol.

o-Aminotriphénylméthane $(C_6H_5)_2CHC_6H_4[2]NH_2$, F. 129°, réduction de l'aminocarbinol correspondant par le zinc et l'acide acétique (B. 37, 3198).

m-Aminotriphénylméthane, F. 120°, à partir du *m*-nitrotriphénylméthane (B. 21, 189).

p-Aminotriphénylméthane, F. 84°, E.₁₂ 248° (B. 37, 599) ; on l'obtient :

1. à partir du *p*-nitrotriphénylméthane ; 2. par condensation du benzhydrol avec le chlorhydrate d'aniline en présence de chlorure de zinc (A. 206, 155) ; 3. en chauffant la phénylbenzhydrylamine $(C_6H_5)_2CHNHC_6H_5$ (p. 606) avec le chlorhydrate d'aniline (B. 38, 1768) ; *p*-diméthylaminotriphénylméthane

$(C_6H_5)_2CH.C_6H_4[4]N(CH_3)_2$, F. 132°; il se forme par condensation du chlorure de benzophénone avec la diméthylaniline, du benzhydrol avec la diméthylaniline en présence de P_2O_5 (A. 206, 113), et de la benzophénone avec la diméthylaniline en présence de chlorure de zinc (A. 242, 341). **p-Acétylaminotriphénylméthane**, F. 167° (B. 37, 599).

p₂-Diaminotriphénylméthane $C_6H_5.CH(C_6H_4[4]NH_2)_2$, F. 139°, + C_6H_6 , F. 106° base fondamentale du *vert malachite*; on l'obtient: 1. par condensation du chlorure de benzylidène avec l'aniline en présence de poudre de zinc; 2. par condensation de la benzaldéhyde avec le chlorhydrate d'aniline en présence de $ZnCl_2$ à 120° (B. 15, 676) ou sous l'influence de l'acide chlorhydrique à l'ébullition (B. 18, R. 334; 37, 2860); 3. par réduction de l'éther chlorhydrique du diaminotriphénylcarbinol à l'aide de poudre de zinc. Dérivé diacétylé, F. 234°, peu soluble.

p₂-Tétraméthyl-diaminotriphénylméthane, *leucobase du vert malachite* $C_6H_5.CH[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$, dimorphe: il cristallise en feuillets (alcool), F. 93-94°, ou en aiguilles (benzène), F. 102°. On l'obtient par méthylation du p₂-diaminotriphénylméthane ou par condensation du chlorure de benzylidène avec la diméthylaniline; on le prépare industriellement par condensation de la benzaldéhyde avec la diméthylaniline sous l'influence de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique (primitivement à l'aide de chlorure de zinc ou d'acide oxalique). Par oxydation, il se transforme en p₂-tétraméthyl-diaminotriphénylcarbinol, base du *vert malachite*.

Chauffé avec le bromure de cyanogène, le p₂-tétraméthyl-diaminotriphénylméthane conduit au **diméthyl-dicyanodiaminotriphénylméthane** $[CH_2N(CN)C_6H_4]_2CHC_6H_5$, F. 163°, qui, saponifié par HCl, conduit au p₂-**diméthyl-diaminotriphénylméthane** $(CH_2NH.C_6H_4)_2CHC_6H_5$, F. 104° (B. 37, 637).

o- et m-Nitro-p₂-diaminotriphénylméthane, condensation des o- et m-nitrobenzaldéhydes avec le sulfate d'aniline en présence de chlorure de zinc. Le dérivé métra fond à 136° (B. 13, 671; 16, 1305).

p-Nitro-p₂-diaminotriphénylméthane; il se forme à partir de la p-nitrobenzaldéhyde de la même manière que les dérivés o- et m- à partir des o- et m-nitrobenzaldéhydes. V. ci-dessous p-leucaniline (B. 15, 676).

La benzaldéhyde et les nitrobenzaldéhydes se condensent avec les o- et p-toluidines de la même manière qu'avec l'aniline et la diméthylaniline (B. 18, 2094) tandis que la m-toluidine et, en général, les dérivés métra de l'aniline ne réagissent facilement que lorsque le groupement aminé est méthylé (B. 20, 1563).

Triaminotriphénylméthanes. — Ils prennent naissance par réduction des nitro- et nitroaminotriphénylméthanes et des triaminotriphénylcarbinols; ces derniers dérivés, lorsque les trois groupements aminés se trouvent en position para par rapport au groupe C(OH), constituent les bases rosanilines; leurs produits de réduction sont désignés sous le nom de leucanilines et s'obtiennent sous forme de précipités blancs conduisant par oxydation aux carbinols correspondants:

- o,p₂-Triaminotriphénylméthane ou *o-leucaniline*;
- m,p₂-Triaminotriphénylméthane ou *pseudoleucaniline*;
- p₂-Triaminotriphénylméthane ou *paraleucaniline*;

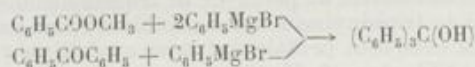
les bases fournissent par oxydation des matières colorantes: le dérivé ortho fournit un colorant brun, le dérivé métra un colorant violet et le

dérivé para la pararosaniline (p. 628). Le p₃-triaminotriphénylméthane s'obtient également par condensation de la p-aminobenzaldéhyde avec l'aniline en présence de chlorure de zinc, son trisdiazochlorure $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl})_3$ donne naissance par ébullition avec l'alcool au triphénylméthane.

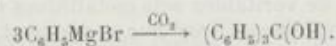
p₃-Triaminodiphényl-m-tolylméthane, leucaniline $(\text{NH}_2)_3[\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH.C}_6\text{H}_4[\text{NH}_2]_3\text{CH}_3$; c'est le constituant essentiel du leucodérivé de la rosaniline; on l'obtient, soit par réduction des dérivés trinitrés correspondants, soit en chauffant les sels de fuchsine avec du sulfure d'ammonium à 120° ou en les soumettant à l'action de l'acide chlorhydrique et de la poudre de zinc. Le diazosulfate correspondant se transforme par ébullition avec l'alcool en diphényl-m-tolylméthane.

2. Carbinols. — On les obtient : 1. par oxydation des carbures de la série du triphénylméthane, de leurs dérivés aminés ou nitrés et par un grand nombre de méthodes synthétiques :

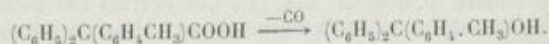
2. A l'aide des dérivés arylmagnésiens mixtes : a) par condensation avec les éthers des acides aromatiques ou les benzophénones (B. 35, 3024; 36, 406; 37, 663, 990) :



b) à côté de divers autres produits, par fixation de CO_2 , COS , ClCO_2R (B. 36, 1010, 3003, 3007, 3236) :



3. A partir des acides triarylacétiques (p. 652) par départ de CO sous l'influence de l'acide sulfurique concentré (B. 37, 655) :



Triphénylcarbinol $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.OH}$, F. 163°, E. au-dessus de 360°. o-, m- et p-Tolyldiphénylcarbinol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{C.OH}$, F. 98°, 65° et 74° (B. 37, 656, 992, 1243). Tri-p-tolylcarbinol $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C.OH}$, F. 96° (B. 37, 3153).

Diphénylmonobiphényle-carbinol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_4.\text{C}_6\text{H}_5$, F. 136°; phényldibiphényle-carbinol $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_5$, F. 151°; tribiphényle-carbinol $(\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C.OH}$, F. 208°, v. A. 368, 298.

Le groupement OH du triphénylcarbinol et de ses homologues jouit d'une activité remarquable : les alcools étherifient très facilement le triphénylcarbinol en fournissant des éthers oxydes qui se saponifient avec une très grande facilité sous l'influence des acides : éther oxyde méthylique du triphénylcarbinol $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COCH}_3$, F. 82°. Par action des bisulfites alcalins, on obtient les sels des acides triphénylméthylsulfoniques $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.SO}_3\text{Na}$; par combinaison avec l'aniline, on obtient la triphénylméthylcarbinolaniline (v. plus loin) tandis qu'avec le chlorhydrate d'aniline, il se forme le p-aminotétraphénylméthane (p. 646) et d'une manière

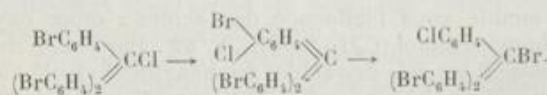
analogue avec le phénol et l'anisol les dérivés correspondants du tétraphénylméthane. Les carbinols fournissent par action de l'acide sulfurique des sulfates acides colorés instables, dont la stabilité croît avec l'introduction d'halogène ou de méthoxyles dans les noyaux benzéniques (B. 38, 1156); les perchlorates des triphénylcarbinols sont des dérivés caractéristiques, doués d'une couleur intense et bien cristallisés (B. 43, 183). Le triphénylcarbinol se combine également à la pyridine et à la quinoléine en fournissant des combinaisons de nature saline (B. 35, 4007).

Triphénylchlorométhane, éther chlorhydrique du triphénylcarbinol ($C_6H_5)_3CCl$, F. 111°; on l'obtient par action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique, de PCl_5 ou du chlorure d'acétyle sur le carbinol (B. 36, 384, 3924) ou par départ de CO en chauffant le chlorure d'acide triphénylacétique (p. 652) avec SO_3H_2 concentré; on le prépare synthétiquement en condensant le benzène avec CCl_4 en présence d' $AlCl_3$ (comp. C. 1902 I, 463). **Triphénylbromométhane**, F. 152°, bromuration directe du triphénylméthane en milieu sulfocarbonique à la lumière solaire (A. 227, 110), ou action du mélange acide bromhydrique-acide acétique sur le carbinol (B. 42, 3024). **Triphényliodométhane**, F. 132°, action d'une solution d'iode dans CS_2 sur une solution de triphénylméthyle (p. 670). Ses solutions donnent lieu à une précipitation d'iode au contact de l'oxygène atmosphérique en fournissant du peroxyde de triphénylméthyle (p. 670). Les dérivés halogénés du triphénylméthane se combinent à un excès d'halogène en fournissant des composés perhalogénés bien cristallisés: ($C_6H_5)_3CBr.Br_3$, ($C_6H_5)_3CBrI_3$, ($C_6H_5)_3Cl.I_3$ etc... (B. 35, 1831).

L'halogène dans les dérivés halogénés du triphénylméthane n'est que très faiblement fixé sur le carbone; ces dérivés se comportent dans un grand nombre de cas comme de véritables sels métalliques et leurs solutions dans l'acide sulfureux, la pyridine et l'acétone conduisent le courant électrique (B. 43, 336). L'électrolyse du triphénylbromométhane dans une solution de SO_2 le dédouble d'une manière analogue aux sels métalliques en brome et radical triphénylméthyle ($C_6H_5)_3C$ — qui se transforme partiellement en hexaphénylthane dimère (p. 670) (A. 372, 11). Les dérivés halogénés du triphénylméthane se transforment intégralement par action de l'eau à l'ébullition en triphénylcarbinol; par action de l'acétate d'argent, on obtient l'acétate de triphénylcarbinol ($C_6H_5)_3COCOCH_3$, F. 88° (B. 36, 3926), par action de cyanure de potassium le triphénylacétonitrile (p. 652).

Le triphénylchlorométhane, incolore à l'état solide, se dissout en jaune dans SO_2 en s'isomérisant sans doute partiellement en forme quinonique ($C_6H_5)_2C$:

$C_6H_5 \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown Cl \end{matrix}$. On trouve une preuve à l'appui de cette hypothèse dans la transformation du p_3 -tribromotriphénylchlorométhane en p_2 -monochlorodibromotriphénylbromométhane peu soluble, isomère; cette isomérisation qui s'effectue par cristallisation dans l'acide sulfureux résulte de la substitution réciproque d'un atome de brome par un atome de chlore et correspond aux phases suivantes (B. 42, 406):



Le triphénylchlorométhane se combine aux chlorures métalliques tels que $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$, etc... en fournissant des combinaisons doubles colorées

d'une façon intense qui répondent vraisemblablement, aussi bien que les sulfates et perchlorates de carbinols, précédemment cités, au type quinonique. Il se combine au magnésium en milieu étheré en donnant naissance au chlorure de triphénylméthylmagnésium $(C_6H_5)_3CMgCl$, composé particulièrement actif. Par action de zinc ou d'argent moléculaire ou de cuivre sur une solution benzénique de triphénylchlorométhane à l'abri de l'air, on obtient respectivement le triphénylméthyle ou l'hexaphényléthane (p. 670). Chauffés à 280° , les triphénylchloro- et bromométhanes se condensent en diphénylène-phénylméthane $(C_6H_5)_2CHC_6H_5$.

Triphénylméthylamine, triphénylcarbinolamine $(C_6H_5)_3C.NH_2$, F. 103° ; on la prépare en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution benzénique de bromure, chlorure ou iodure de triphénylcarbinol (B. 17, 442, 741; 35, 1827). **Triphénylméthylaniline** $(C_6H_5)_3C.NHC_6H_5$, F. 144° ; on l'obtient également en chauffant le triphénylcarbinol avec l'aniline en milieu acétique (B. 17, 703, 746; 35, 3016). On peut envisager comme dérivé de la triphénylméthyl-

amine la **diphénylbenzylsultame** $C_6H_5 \begin{matrix} (2)SO_2 \\ \diagdown \\ (1)C(C_6H_5)_2 \end{matrix} NH$, F. 210° , que l'on obtient, à côté de phénylbenzylidènesultime (p. 610), par condensation du chlorure de pseudosaccharine avec le benzène en présence de $AlCl_3$ (B. 29, 2296).

Triphénylméthylhydrazine $(C_6H_5)_3C.NHNH_2$, chlorhydrate, F. 133° ; on l'obtient à côté d'hydrazotriphénylméthane (v. plus loin) par action d'hydrate d'hydrazine sur le triphénylchlorométhane; l'acide nitreux le transforme en **triphénylméthylazide** $(C_6H_5)_3CN \begin{matrix} N \\ \diagdown \\ N \end{matrix}$, F. 64° , qui constitue un éther extraordinaire-ment stable de l'acide azohydrique (B. 42, 3024).

Triphénylméthane-hydrazobenzène $(C_6H_5)_3C.NHNHC_6H_5$, F. 137° , action de la phénylhydrazine sur le chlorure ou le bromure de triphénylcarbinol; l'acide nitreux l'oxyde en **triphénylméthane-azobenzène** $(C_6H_5)_3CN:NC_6H_5$, F. 114° (B. 36, 1088).

Hydrazotriphénylméthane $(C_6H_5)_3C.NNH.C(C_6H_5)_3$, F. 209° , action de l'hydrate d'hydrazine sur le triphénylchlorométhane. Oxydé par l'hypobromite de sodium, il se décompose en azote et triphénylméthyle (p. 670) avec formation intermédiaire d'azotriphénylméthane, composé instable et qui ne peut être isolé. Le brome ou l'iode le transforment en triphénylbromo- ou -iodométhane ou dérivés perhalogénés correspondants (B. 42, 3020).

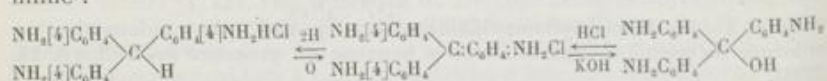
m- et p-**Bromotriphénylcarbinol**, F. 67° et 114° , action de C_6H_5MgBr sur les éthers m- et p- bromobenzoïques. p-**Trichlorotriphénylcarbinol**, F. 99° , condensation du p-chloroiodobenzène avec l'éther p-chlorobenzoïque en présence de Mg. p-**Triiodotriphénylcarbinol**, F. 163° , condensation du sulfate de tridiazonium correspondant à la p-rosaniline avec l'iodure de potassium iodé (B. 38, 585).

m- et p-**Nitrotriphénylcarbinol** $(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_4NO_2$, F. 75° et 98° ; le dérive para s'obtient à l'état pur à partir de son chlorure, produit de condensation du chlorure de p-nitrobenzophénone avec le benzène en présence de $AlCl_3$ (B. 21, 190; 37, 604).

p-**Trinitrotriphénylcarbinol** $(NO_2)_3C_6H_4.C.OH$, F. 171° ; on l'obtient par

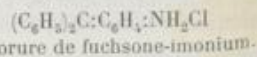
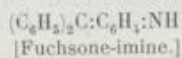
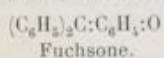
oxydation chromique du p_3 -trinitrotriphénylméthane en milieu acétique. Il se transforme par réduction en p -rosaniline.

Aminotriphénylcarbinols. — Parmi toutes ces combinaisons, le p_2 -diaminotriphénylcarbinol et les p_3 -triaminocarbinols possèdent une importance toute particulière. Le p_2 -tétraméthyl-diaminotriphénylcarbinol est la base du vert malachite, le p_2 -triaminotriphénylcarbinol la base de la p -rosaniline. Les aminocarbinols libres eux-mêmes sont incolores. Lorsqu'on les chauffe avec les acides, ils donnent naissance par déshydratation à des sels colorés; ces sels, d'autre part, s'obtiennent directement par oxydation des sels des leucobases correspondantes qu'ils régénèrent inversement par réduction. C'est ainsi que le chlorhydrate de p -leucaniline conduit par oxydation au chlorhydrate de p -rosaniline, sur lequel les bases réagissent en mettant en liberté le p_2 -triaminotriphénylcarbinol; inversement, l'acide chlorhydrique transforme ce dernier en chlorure de p -rosaniline :



Les mono-, di- et triaminotriphénylcarbinols qui renferment au moins un groupement aminé en para sont seuls susceptibles de donner naissance par déshydratation à des sels colorés. Les matières colorantes elles-mêmes ne se forment que dans le cas où il existe deux groupements aminés en position para.

Par action ménagée de la soude sur les sels des matières colorantes, on obtient, dans une première phase, les bases *méthylène-iminoquinones* plus ou moins instables $\text{Ar}_2\text{C}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{NR}$ ou $\text{Ar}_2\text{C}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{NR}_2\text{OH}$ (comp. méthylènequinones p. 348), qui se transforment dans une deuxième phase de la réaction, par fixation d'eau ou transposition, en aminocarbinols. Ces réactions auxquelles donnent également lieu les p -aminocarbinols les plus simples se poursuivent d'une manière analogue dans le cas des p -oxytriphénylcarbinols (v. p. 633, 640). On peut, d'après cela, envisager le *diphénylquinométhane* (p. 633), comme la base fondamentale des matières colorantes de la série du triphénylméthane et on le désigne par suite de ses relations avec la matière colorante la plus importante de la série, sous le nom de *fuchsonne* (B. 37, 2848).



p -Aminotriphénylcarbinol $\text{HO}.\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; on l'obtient à partir de son dérivé acétylé qui prend lui-même naissance par oxydation de l'acétylamino-triphénylméthane (p. 620) à l'aide de PbO_2 ; il fournit avec HCl d'abord des sels incolores ou peu colorés $\text{HO}.\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2.\text{HCl}$ et $\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2.\text{HCl}$, qui, sous l'action de la chaleur, perdent une molécule d' H_2O ou d' HCl en se transformant en sels fortement colorés de la base désoxygénée; cette dernière base, l'anhydro- p -aminotriphénylcarbinol (*fuchsonne-imine*, v. plus haut) est dimoléculaire à l'état solide libre $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{NH}]_2$ et incolore; ses sels prennent également naissance à partir du produit de condensation de la p -aminobenzophénone avec le bromure de phénylmagnésium (B. 37, 597).

p -Anilino-triphénylcarbinol, incolore; on l'obtient par fixation d'eau sur l'anhydrobase, la diphénylméthylène-phényliminoquinone, *fuchsonne-anile* (v. plus

haut) $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:NC_6H_5$, prismes rouges, F. 133-138°; le fuchsone-anile lui-même s'obtient en chauffant la diphényl-p-anisylcarbinolanilide $(C_6H_5)_2C(NHC_6H_4)C_6H_4OCH_3$ avec les acides organiques (acide benzoïque) (B. 37, 608).

p-Diméthylaminotriphénylcarbinol $(CH_3)_2N.C_6H_4C(OH)(C_6H_5)_2$, F. 93°, condensation du bromure de p-diméthylaminophénylmagnésium avec la benzophénone ou du chlorure de benzophénone avec la diméthylaniline en présence de chlorure de zinc (B. 36, 4296; 37, 2857).

o-Aminotriphénylcarbinol, F. 121°, condensation de C_6H_5MgBr avec l'éther anthranilique; il se déshydrate par action prolongée de la chaleur en phénylacridine. Le chlorhydrate du chlorure dérivé du carbinol, soumis à l'action de la pyridine, fournit une anhydrobase analogue au dérivé para correspondant $(C_{15}H_{12}N)_2$, F. 250° (décomp.) (B. 37, 3191).

m-Aminotriphénylcarbinol, F. 153° (B. 21, 190).

p₂-Diaminotriphénylcarbinol $(NH_2C_6H_4)_2C(OH)C_6H_5$, cristaux incolores; on l'obtient le plus facilement par oxydation du diacétyldiaminotriphénylméthane (p. 620) à l'aide de MnO_2 , saponification et purification par l'intermédiaire de son éther oxyde méthylique, F. 161-163°; il perd H_2O sous l'action de la chaleur en fournissant la base méthylène-iminoquinone instable (*aminofuchsoneimine*) dont les sels constituent des colorants rouge violacé analogues à la fuchsine (B. 37, 2859).

p₂-Diméthylidiaminotriphénylcarbinol $(CH_3NH.C_6H_4)_2C(OH)C_6H_5$, F. 95°; on l'obtient par saponification du cyanocarbinol $[CH_3N(CN)C_6H_4]_2C(OH)C_6H_5$ qui prend lui-même naissance par oxydation permanganique en milieu acétonique du dérivé triphénylméthanique correspondant (p. 620) (B. 37, 641).

p₂-Tétraméthylidiaminotriphénylcarbinol $C_6H_5.C(OH)[C_6H_4(4)N(CH_3)_2]_2$, F. 132°, cristaux incolores (benzène); on l'obtient à partir des sels des bases ammonium quinoniques correspondantes, les *verts malachites*, que l'on précipite par les alcalis, et par oxydation d'une solution alcoolique de p₂-tétraméthylidiaminotriphénylméthane à l'aide de chloranile (A. 206, 130) enfin, par condensation de l'éther benzoïque avec le bromure de p-diméthylaminophénylmagnésium (B. 36, 4296).

Ether oxyde méthylique $C_6H_5C(OCH_3)[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, F. 454° (B. 33, 3356; 37, 2867). Iodométhylate $C_6H_5C(OCH_3)[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + 2H_2O$; on l'obtient en chauffant le p₂-diaminotriphénylcarbinol et le p₂-tétraméthylidiaminotriphénylcarbinol avec l'iodure de méthyle et l'alcool méthylique.

Lorsqu'on soumet le p₂-tétraméthylidiaminotriphénylcarbinol à l'action des acides, il se dissout à froid en donnant une solution presque incolore; à la longue ou, plus rapidement, sous l'influence de la chaleur, la solution se colore en vert avec formation des sels verts des bases ammonium quinoniques: les *verts malachites* (B. 12, 2348; 33, 298).

Vert malachite $C_6H_5C \begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4=N(CH_3)_2Cl \end{matrix}$; on l'obtient par action du chlorure de zinc sur un mélange de phénylchloroforme et de diméthylaniline ou sur un mélange de chlorure de benzoyle et de diméthylaniline (A. 206, 137).

Industriellement, on commence par préparer la leucobase correspondante

dont on oxyde ensuite le chlorhydrate par le peroxyde de plomb. Alors que l'acide benzoïque ne se laisse pas condenser avec la diméthylaniline, les acides orthométhylbenzoïques, au contraire, se combinent facilement aux amines phénoliques tertiaires en donnant naissance à des matières colorantes vertes analogues au vert malachite (C. 1899 I, 1089).

Le vert malachite, colorant très apprécié par suite de l'intensité de son pouvoir colorant, se trouve dans le commerce sous forme de chlorozincate $(C_{22}H_{22}N_2Cl)_2 \cdot 2ZnCl_2 + 2H_2O$ ou d'oxalate $(C_{22}H_{22}N_2)_2 \cdot 3C_2O_4 \cdot H_2$.

Historique. Le vert malachite a été préparé pour la première fois en 1877 par O. Fischer, par oxydation du p₂-tétraméthyl-diaminotriphénylméthane obtenu en condensant la benzaldéhyde avec la diméthylaniline. En 1878, Döbner indiqua la préparation du vert malachite par condensation du phénylchloroforme avec la diméthylaniline.

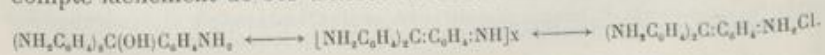
Vert brillant, vert solide, vert Victoria nouveau, condensation de la diéthylaniline avec la benzaldéhyde : c'est le dérivé tétraéthylé correspondant au vert malachite (B. 14, 2521). C'est un colorant plus jaunâtre que le vert malachite.

Vert acide; on l'obtient par condensation de la benzaldéhyde avec la benzyléthylaniline, oxydation et sulfonation ; les groupements sulfonés se trouvent contenus dans le reste benzylique (B. 22, 588).

Verts malachites nitrés, condensation des o-, m- et p-nitrobenzaldéhydes avec la diméthylaniline (B. 15, 682). Le **vert malachite o-aminé** teint en bleu ; la base mère s'obtient à partir de l'uréthane de la leucobase du vert malachite o-aminé $CO_2C_6H_5 \cdot NH[2C_6H_4CH[C_6H_4:N(CH_2)_2]_2$ par oxydation suivie de saponification (B. 36, 2776). Autres verts malachites substitués, v. B. 39, 2041.

o,p'-, m,p'-, o,m'- et m,m'-**Tétraméthyl-diaminotriphénylcarbinol**, F. 170°, 140° 184° et 129°, action de C_6H_5MgBr ou $(CH_3)_2NC_6H_4MgI$ sur les aminobenzophénonnes correspondantes (A. 354, 195).

Triaminotriphénylcarbinols. — Le p₂-**triaminotriphénylcarbinol**, le p₂-**triaminodiphényl-m-tolylcarbinol** et leurs dérivés méthylés, éthylés, benzylés et phénylés possèdent une importance considérable dans l'industrie des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille. Les sels qu'ils fournissent avec un équivalent d'acide, acide chlorhydrique ou acide acétique, constituent le groupe des matières colorantes de la rosaniline dans le sens le plus restreint. Pas plus que le vert malachite, les rosanilines ne contiennent d'oxygène carbinolique, la formation de sels étant accompagnée d'une formation intramoléculaire d'anhydride d'imine ou méthylène-iminoquinone (v. p. 624). Les carbinols que les alcalis séparent de ces sels sont incolores, mais rougissent à l'air. Par action ménagée de la soude sur la p-rosaniline, on obtient d'abord un polymère de la base méthylène-iminoquinone exempte d'oxygène (p₂-**diaminofuchsone-imine**) sous forme de petites aiguilles faiblement colorées ; on obtient, d'autre part, en chauffant le p₂-triaminotriphénylcarbinol dans un courant d'hydrogène à 200°, une base non oxygénée sous forme d'une masse rouge amorphe qui, sous l'influence des acides, régénère quantitativement la pararosaniline (B. 37, 1183, 2867). Le schéma suivant permet de se rendre compte facilement de ces différentes réactions :



Fuchsine (C. 1899 II, 961) ; on désigne sous le nom de fuchsine la matière colorante que l'on obtient par oxydation d'un mélange d'aniline, o-toluidine et p-toluidine, mélange connu sous le nom d'*huile pour rouge* (p. 90). Le principal constituant de la fuchsine est la **rosaniline**, chlorhydrate ou acétate de l'anhydro-p₃-triaminodiphényl-m-tolylcarbinol : $C_{20}H_{19}N_3.HCl + 4H_2O$ ou $C_{20}H_{19}N_3.C_2H_5O_2$. Les sels monoacides se combinent encore à deux équivalents d'acide en fournissant des sels noirs qui se dédoublent, par simple contact avec l'eau, en sels *monoacides* doués d'une couleur intense. Ces derniers sels qui constituent les matières colorantes proprement dites sont généralement très solubles dans l'eau et dans l'alcool et cristallisent en cristaux très solubles vert cantharide à éclat métallique. Leurs solutions sont rouge carmin et teignent directement la laine et la soie en rouge violacé ; elles ne teignent, au contraire, les fibres végétales, telles que le coton, qu'après mordantage, par exemple au tannin.

Les sels mono- et trivalents de la rosaniline fixent 4 molécules d' $HCl.NH_3$ ou H_2O en fournissant des dérivés d'addition incolores qui, par départ de ces diverses molécules, régénèrent inversement les sels colorés (A. chim. et phys. [8]. 7, 195).

La fuchsine fixe l'acide sulfureux en conduisant à l'*acide fuchsine-sulfureux* incolore, très soluble (constitution v. B. 33, 289). La solution incolore de l'acide fuchsiné-sulfureux se recoloré en rouge sous l'influence des aldéhydes et peut, par suite, être utilisée comme réactif de ces composés (réactif de Schiff).

Les agents d'oxydation utilisés pour l'oxydation de l'*huile pour rouge* (p. 90) sont : le chlorure d'étain (Verguin, 1859), les nitrates mercurieux et mercurique, l'acide arsénique à 180-200° (Medloc ; Nicholson ; Girard et de Laire, 1850), le nitrobenzène avec une petite quantité de perchlorure de fer ou de vanadate d'ammoniaque à 180-190°, la moitié de l'*huile pour rouge* passant dans ce cas à l'état de chlorhydrate (Coupier 1869, comp. B. 6, 25, 423, 1072).

L'oxydation par l'*acide arsénique* fournit la fuchsine sous forme d'arsénite que l'on transforme ensuite en chlorhydrate ou acétate et dont on élimine l'acide arsénieux par recristallisation. L'oxydation par le *nitrobenzène* fournit une fuchsine non toxique. Le nitrobenzène agit comme oxydant sans donner de combinaison avec la fuchsine formée.

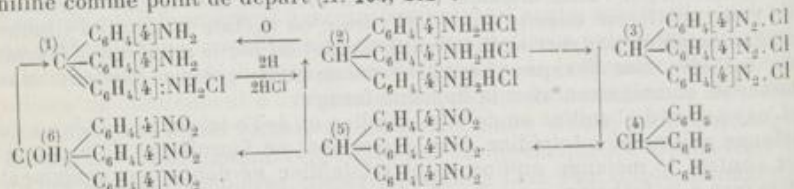
L'oxydation de l'aniline ou de la p-toluidine ou de l'o-toluidine seules ou du mélange aniline et o-toluidine, pris séparément ne fournit pas de fuchsine. Par contre, le mélange aniline, o- et p-toluidine ne donne pas seulement naissance à la fuchsine, mais il se forme en outre, par oxydation du mélange aniline et p-toluidine, une matière colorante possédant les propriétés de la fuchsine et désignée sous le nom de *pararosaniline* ; la fuchsine obtenue par oxydation du mélange aniline, o- et p-toluidine en contient, par suite, toujours de petites quantités, tandis que le constituant principal de la fuchsine ordinaire est l'homologue immédiatement supérieur de la *pararosaniline*, la *rosaniline* (B. 43, 2204).

Produits secondaires qui se forment dans la préparation de la fuchsine. Les produits fondus bruts que l'on obtient renferment, à côté de 34 p. 100 de fuchsine, d'autres matières colorantes brunes et violettes : la *mauvaniline*, la *violaniline*, combinaisons appartenant peut-être au groupe des indulines

(v. ce nom) et d'autres substances encore peu connues; on observe, en outre, la formation en petite quantité d'une matière colorante jaune du groupe de l'acridine, la *phosphine* ou la *chrysaniline* (v. ce nom).

Constitution de la rosaniline et de la pararosaniline. — *Historique.* Le premier qui se soit occupé de recherches scientifiques sur la fuchsine est A.-W. Hofmann. Ses travaux l'ont conduit à proposer une formule de constitution de la fuchsine et lui ont fait découvrir la base fondamentale de cette matière colorante. Il découvrit un grand nombre de dérivés de la fuchsine, en particulier les fuchsines méthylées et éthylées violettes. A.-W. Hofmann émit l'hypothèse que l'union des radicaux de la fuchsine se faisait par l'intermédiaire des atomes d'azote. D'autre part, Kékulé, en 1867, indiqua que le groupement méthyle contenu dans la molécule de toluidine nécessaire à la formation de la fuchsine, pouvait participer à la liaison des différents groupements constituants. En 1869, Zulkowsky reconnut dans la molécule de la fuchsine l'existence de trois groupements aminés et la fit dériver d'un carbure $C_{18}H_{15}$. Les travaux de Wanklyn, Caro, Graebe, Dale et Schorlemmer, etc... qui établirent surtout les relations de la fuchsine avec l'acide rosolique, démontrèrent que la fuchsine dérive certainement d'un carbure aromatique élevé dans la série. Le couronnement de cette longue série de recherches expérimentales ou de déductions théoriques fut la transformation de la pararosaniline, obtenue par oxydation d'un mélange d'aniline et de p-toluidine, en triphénylméthane (E. et O. Fischer, 1878). Ils reconnurent que le carbure fondamental obtenu à partir du principe constituant de la fuchsine, la rosaniline, était le diphenyl-m-tolylméthane.

Le triphénylméthane (4) prend naissance par dédoublement sous l'influence de l'alcool du sulfate de tridiazonium correspondant à la leucaniline — le schéma ci-dessus comprend pour plus de simplicité le *chlorure* de tridiazonium (3) de la paraleucaniline (2). Le triphénylméthane, traité par l'acide nitrique concentré, se transforme en p₃-trinitrotriphénylméthane (5) qui se réduit en p₃-triaminotriphénylméthane ou paraleucaniline (2), et s'oxyde en p₃-trinitrotriphénylcarbinol (6). Lorsqu'on oxyde la paraleucaniline par l'acide arsénique et qu'on réduit le p₃-trinitrotriphénylcarbinol par la poudre de zinc ou l'acide acétique, on obtient de la pararosaniline (1). Le schéma suivant permet de saisir l'ensemble de ces différentes transformations ayant la rosaniline comme point de départ (A. 194, 242) :



Pararosaniline ; on l'obtient par oxydation d'un mélange d'aniline et de p-toluidine à l'aide d'acide arsénique ou de nitrobenzène (p. 627). On se représente le cycle de ces réactions de la manière suivante : une molécule de p-toluidine s'oxyde en p-aminobenzaldéhyde qui se condense avec deux molécules d'aniline en donnant naissance à la paraleucaniline ou p₃-triaminotriphénylméthane (p. 620); ce dernier s'oxyde finalement en pararosaniline.

L'oxydation du mélange d'aniline et p-toluidine peut s'effectuer en petit sous l'influence du bichlorure de mercure (B. 24, 3552). Il est intéressant de noter que la pararosaniline se forme également lorsqu'on chauffe l'aniline avec

CCl_4 à 230° , CCl_4 fournissant l'atome de carbone nécessaire à la liaison. D'une manière analogue, CHI_3 conduit à l'iodhydrate de pararosiline.

La pararosiline s'obtient également par réduction du p_3 -trinitrotriphenylcarbinol (v. plus haut) et en chauffant le p_3 -nitrodiaminotriphenylméthane avec le chlorure ferreux (B. 15, 678); la réduction du p -nitrodiaminotriphenylméthane par la poudre de zinc en solution chlorhydrique étendue fournit le triaminotriphenylcarbinol par transposition de la diaminodiphénylméthane-phénylhydroxylamine intermédiairement formée $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NHOH}$ (B. 29, R. 32; v. aussi action de NaOH sur le nitrodiaminotriphenylméthane, C. 1897 II, 416); on l'obtient également par action de la formaldéhyde et de l'aniline sur la phénylhydroxylamine (C. 1897 II, 1064), enfin en chauffant le p -diaminodiphénylméthane avec l'aniline en présence d'un agent d'oxydation (B. 25, 302), le chlorure de p -nitrobenzylidène avec l'aniline (B. 18, 997) ou l'aurine avec l'ammoniaque à 120° (B. 10, 1016, 1123).

L'acide nitreux transforme la p -rosaniline en aurine. Son chlorure de diazonium décomposé par le cuivre finement divisé fournit le triphenylcarbinol (p. 621) (B. 26, 2225). L'acide iodhydrique concentré à 180 - 200° dédouble la p -rosaniline en aniline et p -toluidine. L'action de l'acide chlorhydrique à l'ébullition fixe la position des deux groupements NH_2 en para: il se forme effectivement dans cette réaction la p_2 -diaminobenzophénone qui prend également naissance à partir du produit de condensation de la benzaldéhyde avec l'aniline, c'est-à-dire du p_2 -diaminotriphenylméthane (p. 620). La para-leucaniline, produit de réduction de la pararosiline, s'obtient également par réduction du p_3 -nitrodiaminotriphenylméthane. La position para des trois groupements substituants de ce dernier composé résulte de ce fait que le p_3 -nitrodiaminotriphenylméthane s'obtient à partir de la p -nitrobenzaldéhyde et de l'aniline par une condensation identique à celle qui conduit au p_2 -diaminotriphenylméthane par condensation de la benzaldéhyde avec l'aniline.

Les sels de rosaniline fournissent des teintures un peu plus bleues que les sels de pararosiline (B. 15, 680).

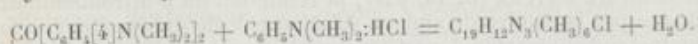
Rosanilines homologues. — On les obtient par oxydation d'un mélange d'aniline et d'as-métaxylidine, etc. (B. 15, 1453), par condensation de la p -nitrobenzaldéhyde avec l' o -toluidine, réduction et oxydation du produit de condensation (B. 15, 679) et par condensation du p -nitrodiméthylaminobenzhydrol avec la m -toluidine, etc. (B. 24, 553).

Acide rosanilinesulfonique, *fuchsine acide*, *fuchsine S*; on l'obtient par action de l'acide sulfurique fumant à 120° sur la rosaniline. Fuchsines substituées, v. C. 1909 II, 362.

Alcoylpararosilines. — L'introduction de groupements méthyle dans les groupements aminés de la pararosiline donne naissance à des matières colorantes violettes: par exemple violet de méthyle. La teinte violette vire progressivement au bleu à mesure que le nombre des groupements méthyle augmente dans la molécule. On obtient également ces matières colorantes par oxydation directe de la diméthylaniline. L'hydro-sulfite de soude ou le sulfure d'ammonium à 120° réduisent les violets de méthyle en leucodérivés (J. pr. Ch. 79, 562). L'acide chlorhydrique à l'ébullition les dédouble en diméthylaniline et p -diaminobenzophénone méthylées (B. 19, 108).

Hexaméthylpararosiline, *violet cristallisé* $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4]_2\cdot\text{C}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$; elle se distingue des homologues inférieurs par l'extrême facilité

avec laquelle elle cristallise. Elle constitue l'un des composants essentiels du violet de méthyle (v. plus loin). On l'obtient : 1. par condensation de la p₂-tétraméthyl-diaminobenzophénone (p. 613) avec le chlorhydrate de diméthylaniline en présence d'agents de déshydratation :



2. Par condensation de la diméthylaniline avec COCl_2 en présence de AlCl_3 ou de ZnCl_2 (B. 18, 767; R. 7). Le phosgène peut dans cette réaction être remplacé par l'acide formique, l'éther formique, l'éther chlorocarbonique, le perchlorométhylmercaptan (t. 1), etc... (B. 19, 109). 3. Par oxydation d'un mélange de p₂-tétraméthyl-diaminodiphénylméthane et de diméthylaniline. 4. Par action de la chaleur (110-120°) sur ses chloro- ou iodométhylate. 5. Par oxydation de sa leucobase.

p₂-Hexaméthyl-triaminotriphénylcarbinol, leucohydrate du violet cristallisé $\text{C}(\text{OH})[\text{C}_6\text{H}_4[\text{4}]\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, F. 195°; on l'obtient également par condensation du bromure de p-diméthylphénylmagnésium avec la p₂-tétraméthyl-diaminobenzophénone (B. 36, 4297). Tribromhydrate, v. B. 33, 753.

p₂-Hexaméthyl-triaminotriphénylméthane, leucobase du violet cristallisé $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4[\text{4}]\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, F. 175°; on l'obtient par réduction du violet cristallisé, par condensation de l'éther orthoformique avec la diméthylaniline en présence de ZnCl_2 , par condensation de la p₂-tétraméthyl-diaminobenzhydrol avec la diméthylaniline et enfin par condensation du sesquichlorhydrate d'acide cyanhydrique avec la diméthylaniline, cette réaction donnant naissance comme produit intermédiaire à la tétraméthyl-diaminobenzhydramine (v. p. 607) (C. 1900 I, 239).

Violet de méthyle ; le violet de méthyle est un mélange d'hexaméthylpararosanine avec des dérivés moins méthylés (B. 19, 107). On l'obtient par oxydation directe de la diméthylaniline ou de son mélange avec la monométhylaniline, à l'aide d'iode ou de chloranile, de sulfate ou de chlorure de cuivre. Lorsqu'on emploie le chlorure cuivrique, il est recommandable d'ajouter de l'acide acétique ou du phénol.

Violet pentaméthylé $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3(\text{CH}_3)_5\text{HCl}$; on l'obtient par oxydation du p₂-pentaméthyl-triaminotriphénylméthane $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4[\text{4}]\text{NH}\cdot\text{CH}_2$, F. 116°, qui se forme lui-même à partir du produit de réduction du violet de méthyle commercial, mélange de violets penta- et hexaméthylés, par l'intermédiaire de son dérivé acétylé. Ce dernier dérivé fournit par oxydation une matière colorante verte (B. 16, 2906).

Violet tétraméthylé; on l'obtient par oxydation du p₂-aminotétraméthyl-diaminotriphénylméthane $\text{NH}_2[\text{4}]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4[\text{4}]\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, F. 152°, qui se forme par réduction du vert malachite p-nitré (p. 626) et dont le dérivé acétylé fournit par oxydation, de la même manière que le dérivé acétylé de la pentaméthylparaleucanine (v. plus haut), une matière colorante verte.

Vert méthyle, chlorométhylate du chlorure d'hexaméthylpararosanine $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{N}[\text{4}]\text{C}_6\text{H}_4\text{C} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_4[\text{4}]\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4[\text{4}]=\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \end{cases}$; on l'obtient par action à 40° du chlorure de méthyle sur une solution alcoolique de violet de méthyle avec addition progressive d'une solution de soude.

Alcoylrosanilines. — Lorsqu'on chauffe la rosaniline avec de l'iodure ou du chlorure de méthyle, de l'iodure ou du chlorure d'éthyle, de l'alcool méthylique ou éthylique, on parvient à substituer les trois atomes d'hydrogène des groupements aminés par des radicaux méthyle ou éthyle. La base méthylée fournit des sels rouge violacé, la base éthylée des sels violet pur : *violet d'Hofmann*, *Dahlia*, difficilement solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool.

Les matières colorantes violettes fournissent par fixation d'un second groupement méthyle ou éthyle des iodures de tétraalcoylrosaniline qui fixent à leur tour une nouvelle molécule d'iodure de méthyle ou d'éthyle en donnant naissance aux **verts à l'iodure**, par exemple iodométhylate de l'iodure de tétraméthylrosaniline $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3I \cdot CH_3I + H_2O$ qui dans l'industrie des matières colorantes a d'ailleurs été remplacé (comp. B. 28, 1008) par le vert méthyle.

Vert à l'aldéhyde, autre matière colorante verte du groupe de la rosaniline (Usebe, *J. pr. Ch.* [1], 92, 337); on l'obtient en chauffant la rosaniline avec l'acétaldéhyde en présence d'acide sulfurique, par action ultérieure d'hyposulfite de soude. D'après des recherches récentes, un groupement aniline contenu dans la molécule de ce colorant est employé à la formation d'un noyau *quinaldine* tandis que les deux autres donnent naissance à des restes d'aldolanilines (v. p. 105) qui fixent en outre du soufre (comp. B. 24, 1700; 29, 60).

Phénylpararosanilines. — La diphenylamine chauffée avec C_2Cl_6 ou l'acide oxalique à 120° fournit le **bleu de diphenylamine** qui se forme également par condensation de la pararosaniline avec l'aniline (B. 23, 1964). La première réaction est tout à fait analogue à celle qui conduit au violet de méthyle par condensation de la diméthylaniline avec $COCl_2$, etc... Le trianisylcarbinol (p. 636) chauffé avec l'aniline et l'acide benzoïque fournit le benzoate de la base mère de la matière colorante pure; cette dernière, le **dianilino-fuchsoniane** ($C_6H_5NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NC_6H_5$) (comp. p. 624), poudre cristalline noire, F. 238° , fixe une molécule d'eau en donnant naissance au p_3 -**trianilino-triphénylcarbinol** et, par réduction, au **trianilino-triphénylméthane** (B. 37, 2870). Actuellement, seuls les sels de sodium des acides mono- et disulfoniques du bleu de diphenylamine sont encore employés en teinture sous les noms de *bleu alcalin* ou de *bleu à l'eau* (bleu pour coton).

La diphenylméthylamine ($C_6H_5)_2N \cdot CH_3$ se combine au perchlorocarbonate de méthyle $Cl \cdot CO_2 \cdot CCl_3$ en fournissant la **triméthyltriphénylpararosaniline** $C(OH)[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$ (B. 19, 278). D'une manière analogue, la triphénylamine se combine à $COCl_2$ en donnant naissance au chlorhydrate de l'**hexaphénylpararosaniline** $C(OH)[C_6H_4N(C_6H_5)_2]_3$ (B. 19, B. 758). Le carbazol ou diphenylène-imine (v. ce nom) chauffé avec l'acide oxalique donne naissance au **tricarbazolcarbinol** $C(OH)(C_{12}H_7NH)_3$ analogue au dérivé de la triphénylamine (B. 20, 1904).

Phénylrosanilines. — On les obtient en chauffant le chlorhydrate de rosaniline avec l'aniline ou les toluidines, ou bien la base libre avec l'aniline et une petite quantité d'acide benzoïque. Le chlorhydrate de **triphénylrosaniline** $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3HCl$ se trouve dans le commerce sous le nom de *bleu d'aniline* (bleu à l'alcool) sous forme d'une poudre à éclat cuivré de couleur brune tirant sur le bleu, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. On la solubilise en préparant les sulfosels correspondants qui, suivant le degré de sulfonation,

fournissent des colorants bleus de nuance diverse : *bleus solubles*. Actuellement, il est complètement remplacé par le bleu de diphenylamine et d'autres matières colorantes. La distillation sèche de la triphénylrosaniline fournit de la diphenylamine (p. 105).

La rosaniline se transforme facilement à l'aide de son dérivé tridiazotique en dérivé trihydrazinique, *rosydrazine* $(C_6H_5NH.NH_2)_2C(OH)C_6H_5(CH_3)NHNH_2$ qui se condense avec les aldéhydes et les cétones en fournissant des matières colorantes rouges et bleues (B. 20, 1357).

On obtient d'autres hexaméthyltriaminotriphénylcarbinols en condensant l'éther diméthylaminobenzoïque avec l'iode de diméthylaniline-magnésium $(CH_3)_2NC_6H_4MgI$ (A. 354, 200).

3. Dérivés phénoliques du triphénylméthane. — Les dérivés phénoliques du triphénylméthane prennent naissance : 1. à partir des dérivés aminés correspondants par l'intermédiaire des dérivés diazoïques, 2. par des condensations analogues à celles auxquelles donnent lieu les dérivés aminés lorsqu'on emploie les phénols à la place des anilines, 3. par réduction des phénolcarbinols qu'ils régénèrent d'ailleurs par oxydation.

Monoxytriphénylméthanes. — **o-Oxytriphénylméthane** $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4(2)OH$, F. 124°, à partir de l'o-aminotriphénylméthane (A. 241, 367) ou par réduction du carbinol. **m-Oxytriphénylméthane**, F. 106° (A. 354, 171). **p-Oxytriphénylméthane**, F. 110° et **o-crésyldiphénylméthane** $(C_6H_5)_2CHC_6H_4(3)CH_3(4)OH$, F. 100°, condensation des carbinols ou du benzhydrol respectivement avec le phénol et l'o-crésol sous l'influence de $SnCl_4$ (B. 35, 3137; 36, 3561). Par condensation de l'aldéhyde salicylique et de l'anisaldéhyde avec le sulfate d'aniline ou la diméthylaniline en présence de $ZnCl_2$, on obtient des **oxydiaminotriphénylméthanes** (B. 14, 2322; 16, 1307).

Les di- et trioxytriphénylméthanes s'oxydent en di- et triphénylcarbinols qui possèdent généralement le caractère de matières colorantes. On désigne les carbinols hydroxylés dans deux noyaux benzéniques, et correspondant par suite au vert malachite, sous le nom de *benzéines* et les dioxytriphénylméthanes correspondants sous le nom de *leucobenzéines*; on donne le nom d'*aurines* ou d'*acides rosoliques* aux carbinols hydroxylés dans trois noyaux benzéniques et de *leucaurines* ou d'*acides leucorosoliques* aux trioxytriphénylméthanes correspondants.

p₂-Dioxytriphénylméthane, *leucobenzéine*, *leucobenzaurine* $C_6H_5CH(C_6H_4(4)OH)_2$, F. 164°; on l'obtient 1. à partir du p₂-diaminotriphénylméthane (p. 620) (A. 206, 153), 2. par condensation de la benzaldéhyde avec le phénol à l'aide d'acide sulfurique (B. 22, 1944), 3. par réduction de la benzaurine (A. 217, 230). **Dioxydiméthyltriphénylméthane** $C_6H_5CH(C_6H_4(OH)CH_3)_2$, F. 170° (A. 257, 70). **Phényldithymolméthane**, F. 166°.

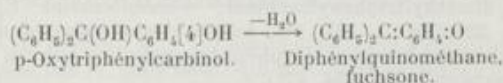
Condensation de la m-nitrobenzaldéhyde avec les phénols, v. B. 24, B. 562.

p₃-Trioxytriphénylméthane, *leucaurine*, *triphénylcolméthane* $CH(C_6H_4(4)OH)_3$, on l'obtient par réduction de l'aurine, anhydride du carbinol correspondant, à l'aide de poudre de zinc et de soude caustique ou d'acide acétique. Prismes incolores, qui se colorent en rouge à l'air (A. 166, 286; 194, 136; 202, 198). Triacétate, F. 138° (B. 11, 1117). **p₃-Trianisylméthane** $(CH_3O(4)C_6H_4)_3CH$, F. 45-47°, condensation de l'anisaldéhyde avec l'anisol à l'aide du mélange acide acétique-acide sulfurique (B. 35, 1197).

Acide leucorosolique $(HO[4]C_6H_4)_2CH.C_6H_4[4]OH[3]CH_3$, réduction de l'acide rosolique. Triacétate, F. 148° (A. 179, 198).

4. Dérivés phénoliques du triphénylcarbinol. — Ces composés s'obtiennent par oxydation des oxytriphénylméthanés et de leurs éthers oxydes ; on peut, d'autre part, les préparer par les méthodes synthétiques directes qui conduisent aux triarylcarbinols (v. p. 621).

Les triarylcarbinols p-hydroxylés perdent plus ou moins facilement de l'eau en se transformant en méthylènequinones ou diarylquinométhanes (*fuchsones*, v. p. 624) ; par action de la chaleur sur le p-oxytriphénylcarbinol, on obtient le diphénylquinométhane qui peut être considéré comme la substance mère des matières colorantes de la série du triphénylméthane :



A. Triphénylcarbinols hydroxylés dans un seul noyau benzénique. — **o-Oxytriphénylcarbinol**, F. 440°, condensation de l'éther salicylique avec le bromure de phénylmagnésium ; il se transforme par distillation dans le vide en phénylxanthone. **m-Oxytriphénylcarbinol**, F. 448° (A. 354, 167). **p-Oxytriphénylcarbinol**, 2 modif. : F. 439° et 465° ; on l'obtient par élimination de CO dans la molécule de l'acide p-oxytriphénylacétique à l'aide de SO_3H_2 concentré, et à partir de l'éther oxyde méthylique correspondant, le **p-anisyl-diphénylcarbinol**, F. 84°, produit de condensation de l'éther anisique avec le bromure de phénylmagnésium. Le p-oxytriphénylcarbinol ainsi que, d'autre part, le chlorure de p-méthoxytriphénylcarbinol perdent respectivement, lorsqu'on les chauffe à 200°, une molécule d' H_2O ou de $CHCl_3$ en donnant naissance au **diphénylquinométhane**, *fuchstone*, cristaux orangé, F. 168° ; ce dernier régénère inversement le carbinol par fixation d'eau. De la même manière, l'**oxydibromotriphénylcarbinol** conduit au **diphényldibromoquinométhane**, le **diphényl-ocrésolcarbinol** au **diphénylméthylquinométhane** (B. 36, 3558). Les diphénylquinométhanes s'obtiennent également par condensation du diphénylcétène avec les quinones en excès, par élimination de CO_2 dans la molécule des β -lactones qui prennent intermédiairement naissance (p. 649, 653). **2,5-Dioxytriphénylcarbinol**, F. 136°, action de C_6H_5MgBr sur l'éther gentisique (p. 371). **2,4-Dioxytriphénylcarbinol**, F. 124°, condensation de la benzorésorcine avec C_6H_5MgBr . **3,4-Dioxytriphénylcarbinol**, condensation du chlorure de benzophénone avec la pyrocatechine à l'aide de SO_3H_2 concentré ; il perd de l'eau sous l'action de la chaleur en fournissant la **3-oxyfuchstone**, F. 123° (A. 372, 82).

B. Benzéines (p. 632). — Les benzéines prennent naissance par condensation du phénylchloroforme avec les mono- et polyphénols dans lesquels la position para par rapport à un oxhydryle est libre, par exemple o- et m-crésol, résorcine, pyrocatechine ; le p-crésol, l'hydroquinone, etc... ne donnent pas lieu à cette réaction (B. 23, R. 340). Les benzéines prennent, en outre, naissance par oxydation de leurs leucodérivés, les oxytriphénylméthanés correspondants.

Les benzéines sont des combinaisons à éclat métallique, généralement rouges qui se dissolvent à l'ébullition dans les solutions de sulfite de sodium et sont inversement reprécipitées par les acides. Elles se dissolvent dans les alcalis en rouge ou violet en fournissant des sels quinoniques tels que $O:C_6H_4:C(C_6H_5)_2$

saponification consécutive (A. 372, 144) ou par condensation de la benzaldéhyde avec l'hydroquinone sous l'influence de SO_2H_2 concentré et oxydation ultérieure à l'aide de FeCl_3 du dérivé xanthénique intermédiairement formé (A. 372, 301).

Oxyhydroquinone-benzéine, *phényltrioxyfluorone* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{matrix} \diagup \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \end{matrix} \text{O}$; on l'obtient par condensation de la benzaldéhyde avec l'oxyhydroquinone à l'aide d'acide sulfurique (B. 37, 1174).

C. Amino-oxytriphénylcarbinols. — **4-Aminophénylfluorone**
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{matrix} \diagup \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4(\text{O}) \end{matrix} \text{O}$, F. 305°, aiguilles rouge sombre; on l'obtient sous forme de son dérivé acétylé par condensation du N-acétyl-m-aminophénol avec le phénylchloroforme à côté de 4,4'-diacétaminophénylxanthidrol, F. 248° (A. 372, 322).

Rosamines. — On désigne sous le nom de rosamines les dérivés alcoylés de la 4-aminophénylfluorime (v. plus haut) qui prennent naissance par action des monoalcoyl- et dialcoyl-m-aminophénols sur le phénylchloroforme. Alors que les benzéines obtenues à partir des phénols ne sont que des colorants faibles dont les sels alcalins sont déjà dédoublés par CO_2 , les chlorhydrates des rosamines, au contraire, sont des matières colorantes rouges et violettes qui possèdent une grande analogie avec les *rhodamines*, composés voisins (p. 645); elles ont cependant une tendance plus accentuée au bleu et sont douées d'une fluorescence plus rouge (B. 22, 3001). Elles prennent également naissance lorsqu'on chauffe la résorcine-benzéine avec la diméthyl- et la diéthylamine (v. également pyronine).

La rosamine la plus simple, la 4-aminophénylfluorime $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{matrix} \diagup \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2\text{Cl}) \end{matrix} \text{O}$, s'obtient sous forme de son chlorhydrate cristallisant en aiguilles rouges par ébullition chlorhydrique du 4,4'-diacétylamino-phénylxanthidrol (v. plus haut) (A. 372, 316).

Chlorure de rosamine $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{matrix} \diagup \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \end{matrix} \\ \diagdown \end{matrix} \text{O}$, condensation du phénylchloroforme avec le m-diméthylaminophénol.

On obtient des colorants substantifs rouges et bleus par condensation de l'aldéhyde protocatéchnique avec les dialcoyl-m-aminophénols et les dialcoyl-anilines: rouge proto (leucodérivé: $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$) et bleu proto (leucodérivé: $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$) (B. 36, 2913).

D. Aurines et acides rosoliques, dérivés oxygénés correspondant aux rosanilines. Les p-trioxytriphénylcarbinols libres ne sont pas connus et donnent lieu, lorsqu'on tente de les séparer de leurs sels, à une anhydri-sation intramoléculaire ou formation de quinone.

Ces anhydrides de carbinols ou méthylènequinones (*fuchsones*, v. p. 624) sont colorés en jaune; leurs sels alcalins se dissolvent dans l'eau en donnant une solution rouge. Ils ne se fixent qu'incomplètement sur les fibres et ne sont utilisés que sous forme de laques dans l'industrie des papiers.

Aurine, acide pararosolique, *coralline jaune* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}:\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$; on l'obtient: 1. par décomposition des sels de pararosanine-diazonium (p. 629) par

déco-
 l₂; on
 dation
 2. par
 que à
 classe
 p. 614)
 Diacé-
 7. 77°;
 de la
 étendu
 C₆H₅[3]
 on les
 zophé-
 leurs
 ylxan-
 atome
 erdent
 nt en
 >O
 =NH
 roupes
 nes ou
 obtient
 e de la
 4-mé-
 xyle à
 les. La
 A. 372.
 d'une
 bleutés
 ant par
 ou par
 Ch. [2].
 l'inter-
 e, v. B.
 OH) > O
 OH) > O
 densa-
 um et

action de l'eau (A. 194, 301). 2. par condensation du chlorure de p-dioxybenzophénone avec le phénol (B. 11, 1350), 3. par condensation du phénol avec l'acide formique en présence de $ZnCl_2$ (J. pr. Ch. [2], 23, 549), 4. en chauffant à 130-150° un mélange de phénol (1 part.), d'acide oxalique (2/3 part.) et d'acide sulfurique (1/2 part.) (A. 202, 185). Formation et séparation de produits secondaires dans la préparation de l'aurine par la méthode 4, v. A. 194, 123; 196, 77; B. 28, R. 743.

L'aurine se dissout en jaune dans l'alcool et l'acide acétique, forme des cristaux rouge foncé à éclat métallique et se décompose sous l'action de la chaleur à 220°. Elle se dissout dans les alcalis en rouge fuchsine. Elle se combine aux bisulfites alcalins en fournissant des combinaisons solubles incolores qui se dédoublent facilement sous l'action des alcalis et des acides. L'aurine, traitée par l'acide chlorhydrique, donne naissance à des dérivés cristallisés qui se décomposent au contact de l'eau. Elle se transforme par réduction en p₃-trioxytriphénylméthane ou leucaurine (p. 632). L'eau à 250° la dédouble en p₂-dioxybenzophénone et phénol.

Chauffée avec l'ammoniaque à 150°, l'aurine se transforme en pararosaniline; si se forme comme produit intermédiaire dans cette réaction un dérivé résultant de la substitution d'un ou deux restes oxydés par des groupements NH_2 : la péonine ou coralline rouge. On obtient d'une manière analogue par action de l'aniline la triphénylpararosaniline et comme produit intermédiaire l'azuline. Acétylaurines isomères, v. B. 29, R. 510. Diméthylaurine, F. 183-186°; on l'obtient facilement par méthylation de l'aurine à l'aide de diazométhane en suspension dans l'éther (M. 29, 653).

p₃-Trianisylcarbinol ($CH_3O(4)C_6H_4)_3COH$, F. 84°, cristaux incolores, action de PbO_2 sur le p₃-trianisylméthane (p. 632); son groupement OH comme celui du triphénylcarbinol (p. 621) est encore susceptible d'entrer en réaction: par action d'acide cyanhydrique, il conduit au trianisylacétonitrile. o₂, m₂- et o₂, p-Trianisylcarbinol, F. 181°, 119° et 110°; on les obtient par condensation des éthers o-, m- et p-méthoxybenzoïques avec les dérivés magnésiens des o- et m-iodanisols (B. 35, 3024).

Acide rosolique, anhydride interne du p₃-trioxydiphényl-m-tolylcarbinol $C_{26}H_{16}O_2$. On obtient l'acide rosolique de la même manière que l'aurine par action de l'eau à l'ébullition sur le diazochlorure de rosaniline (A. 179, 192), et, d'autre part, par oxydation d'un mélange de phénol et de crésol $C_6H_3(CH_3)OH$ à l'aide d'acide arsénique et d'acide sulfurique, le groupement méthyle du crésol fournissant l'atome de carbone méthanique central. Chauffé avec l'alcool et la poudre de zinc, l'acide rosolique se réduit en acide leucorosolique à partir duquel on peut inversement le régénérer par oxydation (B. 26, 254).

Trioxaurine $C_{19}H_{14}O_6$, condensation de la pyrocatechine avec l'acide formique en présence de $ZnCl_2$ (B. 26, 255). Résaurine $C_{19}H_{14}O_6$, condensation de la résorcine avec l'acide formique en présence de $ZnCl_2$ (J. pr. Ch. [2], 23, 547). Orcine-aurine $C_{22}H_{18}O_6$ (J. pr. Ch. [2], 25, 277; B. 13, 546). o-Aminoaurines, v. B. 40, 3588.

Acide eupittonique, eupittonne, hexaméthoxyaurine $C_{19}H_8O_8(OCH_3)_6$; on l'obtient par oxydation à l'air d'une solution alcaline d'un mélange de l'éther oxyde diméthylé de l'acide pyrogallique $C_6H_3(OH)(OCH_3)_2$ et d'acide méthylpyrogallique $CH_3.C_6H_3(OH)(OCH_3)_2$. C'est une aurine qui renferme 6 groupements méthoxyle. On l'obtient sous forme de cristaux jaune orangé qui fondent en se décomposant vers 200°. Il se dissout en bleu foncé dans les alcalis en donnant des sels qui sont précipités par un excès d'alcali (B. 12, 2216). Dès

1833, Reichenbach avait observé la formation d'un sel de baryte bleu en abandonnant longtemps au contact d'eau de baryte certaines fractions de la créosote du goudron de hêtre auquel il avait donné le nom de *pittacal* (de $\pi\acute{\iota}\tau\tau\alpha$, goudron et $\alpha\lambda\lambda\omicron\varsigma$, beauté).

L'acide eupitonique chauffé avec l'ammoniaque fournit, comme l'aurine elle-même, une *hexaméthoxypararosaniline*.

Tétra- et hexaméthoxytriphénylcarbinol, v. B. 41, 4423.

5. et 6. Alcools et aldéhydes du triphénylméthane. Ils sont peu connus : Phénolphtalol ($\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2\text{OH}$, F. 190°, réduction de la phénolphtaléine (p. 644) à l'aide d'amalgame de sodium (A. 202, 87).

p-Diphénylméthyl-benzaldéhyde ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CHO}$, E. 190-193°; on l'obtient par condensation de l'aldéhyde téréphtalique avec le benzène sous l'influence de l'acide sulfurique concentré (B. 19, 2029). Les dialdéhydes se préparent par condensation de la benzaldéhyde, des m- et p-nitrobenzaldéhydes avec la vanilline (p. 356) en présence de chlorure de zinc : *benzylidène-divanilline*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3))_2\text{CHO}$, F. 222°; m- et p-nitrobenzylidène-divanilline, F. 266° et 276° (décomp.) (B. 36, 3975).

7. Dérivés carboxylés du triphénylméthane.

Acides triphénylméthanecarboniques. — Ces acides prennent naissance : 1. par réduction des acides triphénylcarbinolcarboniques et 2. à partir des nitriles correspondants qui se forment eux-mêmes par condensation des chlorures de cyanobenzylidène (p. 386) avec le benzène en présence d' AlCl_3 .

Acide triphénylméthane-o-carbonique, *benzèneptaline* (v. phtaléines, p. 639) ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CO}_2\text{H}$, F. 162°, isomère de l'acide triphénylacétique (p. 632); on l'obtient par réduction de la diphenylphtalide (2) (v. plus loin), lactone de l'acide triphénylcarbinol-o-carbonique (A. 202, 52) et à partir de son nitrile. L'acide chromique l'oxyde en diphenylphtalide; chauffé avec l'hydrate de baryte, il perd CO_2 en conduisant au triphénylméthane. L'acide sulfurique

le transforme en phénylanthrone $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CO}$. o-Cyanotriphénylméthane ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CN}$, F. 89° (B. 24, 2572; préparation, v. plus haut 2).

Acide p₂-tétraméthyl-diaminotriphénylméthane-o-carbonique [$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CO}_2\text{H}$, F. 200°, à partir de la tétraméthyl-diaminodiphenylphtalide (p. 639) (A. 206, 101).

Acide triphénylméthane-p-carbonique, F. 161°; on l'obtient aussi en chauffant l'acide p-carboxytriphénylacétique au-dessus de son point de fusion (B. 37, 662). Nitrile, F. 91° (B. 26, 3079). **Acides méthyltriphénylméthane-carboniques**, v. B. 16, 2364; 19, 3064; A. 234, 242.

Acides oxytriphénylméthanecarboniques. Ces acides prennent naissance par réduction des acides oxytriphénylcarbinolcarboniques. Les lactones des acides oxytriphénylcarbinol-o-carboniques (p. 639) fournissent l'acide p-oxy-

triphénylméthane-o-carbonique $\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CO}_2\text{H}$, F. 210° (B. 13, 1616)

et l'acide p₂-dioxytriphénylméthane-o-carbonique, *phtaline* [$\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CO}_2\text{H}$, F. 225° (A. 202, 36, 153). L'acide sulfurique concentré les transforme en oxyphénylanthrone correspondantes (v. ce nom).

Acide hydrofluoranique $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH \langle C_6H_5 [2] \\ [2]CO_2H \end{array} \right\} O$, F. 226-228°; on l'obtient par

réduction du fluorane et du tribromofluorane (p. 642). Par distillation sur la chaux, l'acide hydrofluoranique se transforme en *xanthone* (v. ce nom) et benzène; distillé sur la baryte ou la chaux sodée, il fournit le diphénylène-phénylméthane (v. ce nom) (B. 25, 3586).

Fluorescine, acide *p*-dioxhydrofluoranecarbonique, produit de réduction de la fluorescéine (p. 642).

Acide *p*-dioxitriphénylméthane-*m*-dicarbonique, condensation de la benzaldéhyde avec l'acide salicylique à l'aide d'HCl gazeux (C. 1909 I, 747).

8. Dérivés carboxylés du triphénylcarbinol. Phtalides.

Dè tous ces dérivés, les plus intéressants sont les dérivés *o*-carboxylés. Ils ne sont pas susceptibles d'exister à l'état libre et, lorsqu'on tente de les isoler, ils perdent de l'eau en donnant naissance à des lactones que l'on doit envisager comme des diphénylphtalides (comp. p. 381, 615).

Diphénylphtalide, lactone triphénylcarbinol-*o*-carbonique

$C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} [1]C \langle (C_6H_5)_2 \\ [2]COO \end{array} \right\}$ F. 115°; on l'obtient : 1. par oxydation de l'acide triphénylméthane-orthocarbonique, 2. en petite quantité par action du mercure-

diphényle sur le chlorure de phtalyle, 3. par condensation du chlorure de phtalyle avec le benzène en présence de $AlCl_3$, 4. par action du bromure de phénylmagnésium sur l'anhydride phtalique (B. 38, 240). Ces deux derniers modes de formation sont utilisés à la *préparation* de la diphénylphtalide que l'on avait confondue à l'origine avec l'*o*-phtalophénone (p. 617) jusqu'à ce qu'on l'ait reconnue pour une lactone, base fondamentale des phtaléines.

Dans le troisième mode de formation de la diphénylphtalide, on peut remplacer le chlorure de phtalyle par l'anhydride phtalique : il se forme tout d'abord de l'acide *o*-benzoylbenzoïque qui, par condensation ultérieure avec le benzène en présence de $AlCl_3$, se transforme en diphénylphtalide. Au lieu de l'acide *o*-benzoylbenzoïque libre, on peut avec avantage employer son dérivé acétylé dans la préparation de la diphénylphtalide (p. 616) (B. 14, 1865).

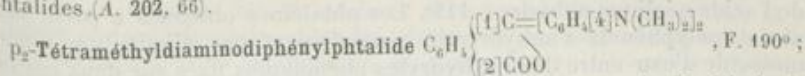
Lorsqu'on fait agir les alcalis à l'ébullition sur la diphénylphtalide, elle se transforme en sels de l'acide triphénylcarbinol-*o*-carbonique; les acides précipitent la solution de ces sels avec formation inverse de diphénylphtalide. La poudre de zinc en milieu alcalin réduit l'acide triphénylcarbinol-*o*-carbonique en acide triphénylméthane-*o*-carbonique :

Anilide $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} [1]C \langle (C_6H_5)_2 \\ [2]CO-NC_6H_5 \end{array} \right\}$, F. 189° et phénylhydrazide $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} [1]C \langle (C_6H_5)_2 \\ [2]CON_2HC_6H_5 \end{array} \right\}$,

F. 230°; on les obtient par ébullition de la diphénylphtalide avec le chlorhydrate d'aniline (B. 27, 2793) et avec la phénylhydrazine (B. 26, 1273).

Dithiodiphénylphtalide $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} [1]C \langle (C_6H_5)_2 \\ [2]CSS \end{array} \right\}$, action du sulfure de phosphore sur la diphénylphtalide, v. C. 1900 II, 575.

Par nitration de la diphenylphtalide, on obtient deux dinitrodiphenylphtalides qui donnent elles-mêmes naissance à deux diaminodiphenylphtalides (A. 202, 66).



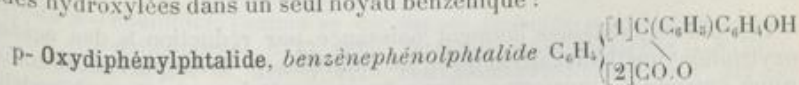
on l'obtient par condensation de l'anhydride phtalique avec la diméthylaniline en présence de $ZnCl_2$. Lorsqu'on remplace dans cette réaction l'anhydride phtalique par le chlorure de phtalyle, on obtient simultanément un deuxième composé, le *vert phtalique*, dérivé anthracénique qui possède également des relations étroites avec le vert malachite et qui doit sa formation à la présence dans le chlorure de phtalyle de tétrachlorure de phtalyène (p. 389) (C. 1898 I, 330; 1903 I, 85). Les éthers de la tétraméthyl-diaminodiphenylphtalide incolore fournissent, par action des acides, des sels à structure quinonique d'une couleur bleue intense.

Acide triphénylcarbinol-m-carbonique, F. 161°, et **acide triphénylcarbinol-p-carbonique**, F. 200°; on les obtient par oxydation chromique respectivement du diphenyl-m-tolylméthane et du diphenyl-p-tolylméthane ou du diphenyl-p-tolylcarbinol; l'acide triphénylméthane-p-carbonique prend également naissance par oxydation de la p-diphenylméthylbenzaldéhyde (p. 637) et de l'acide triphénylméthane-p-carbonique (p. 637; B. 16, 2369; 26, 3081; 37, 657).

Phényl-p-tolylphtalide; on l'obtient par condensation de l'acide acétyl-o-benzoylbenzoïque avec le toluène, du chlorure d'acide benzoyl-o-benzoïque avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium (B. 14, 1867; 29, R. 995). Les méthyl-diphenylphtalides isomères s'obtiennent par oxydation des diphenyl-m- et p-xylylméthane (p. 619).

Ditolylphtalide, F. 116° (C. 1898 I, 209; A. 299, 286). **Dibiphényle-o-phtalide** $C_{16}H_{14}O_2$ $\left\{ \begin{array}{l} (1)CO.O \\ (2)C=(C_6H_5)_2 \end{array} \right.$, v. B. 28, 513.

Dérivés carboxylés des oxytriphénylcarbinols. — Les dérivés de la phtalide qui renferment deux restes phénoliques jouissent d'une importance toute particulière. Ils ont été découverts en 1871 par Baeyer qui leur a donné le nom de **phtaléines**; à ces composés se rattachent des colorants d'une valeur technique considérable. Le passage des diphenylphtalides aux phtaléines ne s'effectue que dans le cas des diphenylphtalides hydroxylés dans un seul noyau benzénique:



F. 167°; on l'obtient par condensation de l'acide o-benzoylbenzoïque avec le phénol en présence d'acide sulfurique concentré (A. 354, 171).

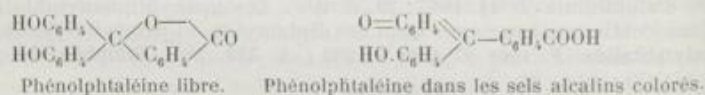
On obtient d'une manière analogue la **résorcylphényl-phtalide**, F. 199°; **pyrocathéchine-phényl-phtalide**, F. 161°; **hydroquinone-phényl-phtalide**, F. 247°; **pyrogallol-phényl-phtalide**, F. 189° (A. 372, 91). Parmi les polyoxydiphenylphtalides, celles qui sont substituées en para se dissolvent dans les alcalis en rouge avec ouverture du noyau lactonique et formation de sels p-quinoniques (comp. phénolphtaléines).

Les **phtaléines** prennent naissance par condensation de l'anhydride phtalique (1 mol.) avec les phénols (2 mol.) en présence d'acide sulfurique

concentré ou de chlorure d'étain à 120° (à plus haute température on obtient surtout des oxyanthraquinones, v. ce nom) ou sous l'influence de l'acide oxalique anhydre à 115°. Les phtaléines obtenues à partir des di- et polyphénols s'anhydrirent généralement par élimination d'une molécule d'eau entre deux oxydryles phénoliques fixés sur deux restes benzéniques différents (A. 212, 347). D'autre part, la condensation de l'anhydride phtalique avec le phénol fournit également, à côté de la *p*-dioxidiphénylphtalide ou phénolphtaléine, l'anhydride de l'*o*-dioxidiphénylphtalide, ou fluorane. Ces anhydrides de phtaléines, dont le plus simple est le *fluorane*, renferment le noyau de la xanthone.

Les phtaléines libres sont des substances cristallisées généralement incolores qui se dissolvent dans les alcalis étendus en donnant des solutions fortement colorées. Les acides, y compris CO₂, les précipitent de ces solutions. Les alcalis caustiques en solution concentrée font disparaître ces colorations qui reparaissent inversement par dilution.

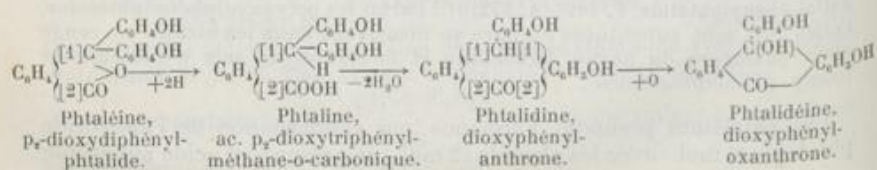
Pour mettre en évidence dans la formule des phtaléines l'analogie qui existe entre ces composés et les aurines et les rosanilines, on admet que les phtaléines libres incolores renferment une chaîne lactonique qui n'existe plus dans les solutions colorées de sels alcalins, l'atome d'oxygène lactonique venant se placer en position paraquinonique par rapport à l'un des restes benzéniques :



Cette hypothèse concorde avec ce fait expérimental que la *m,m'*-dioxiditolylphtalide pour laquelle la non-existence des *m*-quinones semble exclure une forme analogue, se dissout dans les alcalis en fournissant une solution incolore. En présence d'un excès d'alcali, les solutions rouges de phénolphtaléine se décolorent avec formation de sels de carbinol NaO₂CC₆H₄C(OH) (C₆H₄ONa)₂ (C. 1904 I, 1088). Il est intéressant de remarquer, d'autre part, que même en solution alcaline, la phénolphtaléine peut être acidylée et alcoylée avec formation d'éthers sels et d'éthers oxydes à forme lactonique (v. plus loin).

Les phénolphtaléines donnent naissance par réduction à des acides oxytriphénylméthanecarboniques, ou *phtalines* (p. 637), que l'acide sulfurique concentré transforme elles-mêmes en dérivés de l'oxyphénylanthrone, les *phtalidines*. Les phtalidines conduisent enfin par oxydation aux *phtalidéines*, dérivés de l'oxyphényloxanthrone.

Le schéma suivant relatif à la phénolphtaléine permet de suivre le mécanisme de ces différentes réactions :



Phénolphtaléine, phtaléine du phénol, *p*₂-phtaléine, *p*₂-dioxydiphénylphtalide $C_{20}H_{14}O_4$ (constitution, v. plus haut), F. 250°; on l'obtient sous forme de croûtes cristallines (alcool) incolores presque insolubles dans l'eau et solubles en rouge fuschsine dans les alcalis. La phénolphtaléine est utilisée comme indicateur en alcalimétrie, en particulier au titrage de CO_2 par la baryte (B. 47, 1907). On l'obtient par action de l'acide nitreux sur la *p*₂-diaminodiphénylphtalide, par oxydation de la phtaline correspondante en solution alcaline au contact de l'air ou à l'aide de ferricyanure ou de permanganate de potassium; on la prépare par condensation de l'anhydride phtalique avec le phénol en présence d'acide sulfurique ou de chlorure d'étain à 115-120°. On obtient comme produit secondaire dans cette réaction l'anhydride-*o*₂-dioxydiphénylphtalide ou fluorane, composé insoluble dans les alcalis (v. plus loin) (A. 202, 68). Par action des alcalis et de la poudre de zinc à l'ébullition, la phtaléine se réduit en phtaline (v. plus haut et p. 637); par fusion avec la potasse caustique, elle se dédouble en *p*₂-dioxybenzophénone et acide benzoïque.

Dérivés de la phénolphtaléine. — **Diacétylphénolphtaléine**, F. 143°. **Dibenzoylphénolphtaléine**, F. 169° (B. 29, 131). **Ether méthylique de la phénolphtaléine**

$CH_3OCOC_6H_4 \cdot C \begin{matrix} \diagup C_6H_5:O \\ \diagdown C_6H_4:OH \end{matrix}$, F. 127-130°, aiguilles rouge orangé; on l'obtient par éthérisation de la phénolphtaléine à l'aide d'une solution de SO_3H_2 dans l'alcool méthylique; il se dissout en violet dans les alcalis et se saponifie très facilement en régénérant la phénolphtaléine (B. 40, 3484, 3726). Les éthers oxydes monométhyle et diéthyle de la phénolphtaléine, composés lactoniques, F. 149° et 100°, s'obtiennent par alcoylation de la phénolphtaléine en solution alcaline (B. 40, 3729). L'éther diméthyle prend d'autre part naissance synthétiquement par condensation de l'anhydride phtalique avec l'anisol en présence de $AlCl_3$ (B. 29, R. 550). **Phénolphtaléine-anilide**

$C_6H_5 \begin{matrix} \diagup C_6H_4(OH)_2 \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} [1]C \\ [2]CONC_6H_5 \end{matrix}$, F. 279° (B. 26, 3077).

Phénolphtaléine-oxime ($C_{20}H_{14}O_3$):NOH (?), poudre cristalline jaune, F. 212° (décomp.); on l'obtient par action de l'hydroxylamine sur une solution alcaline de phénolphtaléine; elle donne naissance, par action du sulfate neutre de méthyle, à un éther oxyde triméthyle, ce qui conduit à attribuer une forme

lactame à l'oxime $C_6H_5 \begin{matrix} \diagup C_6H_4(OH)_2 \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} C \\ CO \end{matrix} \rangle NOH$. Par action de l'acide sulfurique

étendu à l'ébullition, l'oxime se décompose en acide *p*-oxy-*o*-benzoylbenzoïque et *p*-aminophénol (B. 42, 2825). **Tétrachlorophénolphtaléine** $C_{20}H_{10}Cl_4O_4$, F. au-dessus de 300° (C. 1909 II, 127). **Tétabromophénolphtaléine**, F. 220-230° (décomp.). La **tétraiodophénolphtaléine** se trouve dans le commerce sous le nom de *nosophène* comme succédané de l'iodoforme. **Tétabromophénolphtaléine-oxime** (B. 26, 2260; C. 1900 I, 1291). **Ethers oxydes mono- et diéthyle de la tétabromophénolphtaléine**, dérivés quinoniques, v. B. 40, 1437.

m,m'-Dioxy-*p*-ditolylphtalide, F. 206°, v. A. 354, 185.

Fluorane, anhydride de l'*o*₂-phénolphtaléine, $C_6H_5 \begin{matrix} \diagup C_6H_4[2] \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} [1]C \\ [2]COO \end{matrix} \} O$, F. 173-

175°; on l'obtient à côté de *p*₂-phénolphtaléine par condensation de l'anhydride phtalique avec le phénol. Par réduction, le fluorane fournit l'acide hydrofluoranique (p. 638); par distillation sur de la poudre de zinc, il se trans-

forme en diphénylène-phénylméthane (B. 25, 3586). Anile C_6H_5 $\left\{ \begin{array}{l} (1)C=(C_6H_5)_2O \\ (2)CON.C_6H_5 \end{array} \right.$
 F. 242° (B. 27, 2793). **Tribromofluorane** $C_{20}H_{19}Br_3O_3$, F. 298-300°; il s'obtient par action de PBr_5 sur la fluorescéine et se transforme, par réduction à l'aide de soude alcoolique et de poudre de zinc, en acide hydrofluoranique (B. 25, 1388). **Nitrofluoranes**, v. B. 34, 1739; 32, 1131, 2108. **3,6-Diméthylfluorane**, F. 213°, v. C. 1910 I, 449.

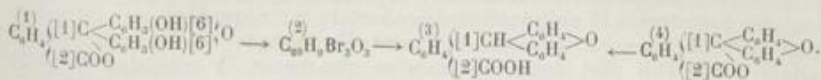
On désigne sous le nom de **fluorescéines** les anhydrides de l'o-phénolphtaléine qui prennent naissance par condensation des anhydrides phtaliques avec la résorcine; ces composés doivent leur nom à la fluorescence remarquable dont ils sont doués, en particulier en solution alcaline (Baeyer, A. 183, 1).

On peut remplacer l'anhydride phtalique par les anhydrides des acides acycliques bibasiques. Les anhydrides succinique, maléique, citraconique se condensent avec la résorcine en fournissant les fluorescéines correspondantes; de la même manière, l'acide pyromellique et l'acide mellique ainsi que les anhydrides correspondants se combinent à la résorcine en fournissant des matières colorantes analogues à la fluorescéine et qui renferment 1, 2 ou 3 fois le groupement xanthyle (C. 1907 I, 549); comp. également acide o-sulfobenzoïque (p. 344) et acide naphthalique (B. 15, 883; 18, 2864; 24, B. 763; 25, B. 542; 29, 2824). **Hydroquinone-succinéine**, C. 1908 II, 786; **pyrogallol-succinéine**, C. 1899 II, 758.

Fluorescéine, *phtaléine de la résorcine*, *résorcine-phtaléine* $C_{20}H_{12}O_5$; on l'obtient en chauffant l'anhydride phtalique (2 part.) avec la résorcine (7 part.) soit directement à 200°, soit avec l'acide oxalique anhydre à 110-117° (B. 17, 1079). Par précipitation de sa solution alcaline, on obtient des flocons jaune rouge $C_{20}H_{12}O_5$, qui perdent facilement de l'eau en se transformant en fluorescéine $C_{20}H_{12}O_5$; cette dernière forme est précipitée de sa solution alcoolique, solution jaune rouge à fluorescence verte, sous forme d'une poudre rouge foncé. La solution alcaline est rouge foncé, mais redevient jaune par dilution; elle est alors douée d'une fluorescence verte magnifique. Les réducteurs transforment la fluorescéine en fluorescine (p. 638), PCl_5 fournit le chlorure de fluorescéine ou p₂-dichlorofluorane (v. rhodamines, p. 645) qui, traité par KSH en solution alcoolique, se transforme en thiofluorescéine $C_8H_6O_2:(C_6H_5.SH)_2O$ (B. 32, 1127).

Baeyer attribue à la fluorescéine la formule de constitution suivante:
 C_6H_5 $\left\{ \begin{array}{l} (1)C=(C_6H_5OH)_2O \\ (2)COO \end{array} \right.$. On inclinait primitivement à admettre que le reste phtalique substitue les deux atomes d'hydrogène méta de la molécule de la résorcine. R. Meyer démontra que la fluorescéine est un dérivé dioxhydrylé de l'anhydride de l'o-phénolphtaléine auquel il donna pour cette raison le nom de *fluorane* (p. 641); il conclut de là que le reste phtalique se trouve fixé en position ortho par rapport à l'un des groupements hydroxyles de la molécule de la résorcine et qu'il se produit une anhydrisation entre ces deux oxyhydyles. R. Meyer, en faisant agir PBr_5 sur la fluorescéine (1), la transforma en tribromofluorane (2) qui, comme le fluorane lui-même (4), se réduit en acide hydrofluoranique (3). La fluorescéine et le fluorane renferment une

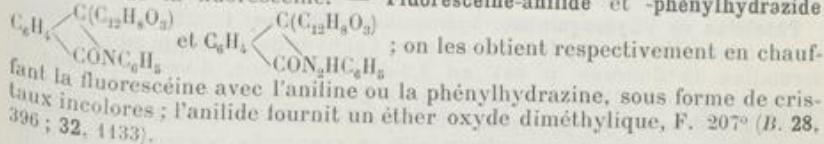
chaîne cyclique analogue à celle de la xanthone; l'acide hydrofluorantique se dédouble facilement en xanthone et benzène.



L'intensité de coloration de la fluorescéine elle-même conduisit Bernthsen et après lui d'autres auteurs à attribuer à la fluorescéine libre ainsi qu'à ses sels colorés une constitution quinonique (v. phénolphtaléine); l'existence d'un carboxyle libre dans la fluorescéine se trouve également confirmée par sa grande solubilité dans le bicarbonate de soude et par la facilité avec laquelle elle s'éthérifie par l'alcool et l'acide sulfurique (v. plus loin). Les combinaisons incolores de la fluorescéine répondraient seules d'après ce qui précède à la forme lactonique. Cette conception rapproche la fluorescéine et ses dérivés colorés des aurines et des rosanilines.

La fluorescéine fondue avec la soude caustique se dédouble en résorcine et phtaléine de la monorésorcine ou acide dioxybenzoylbenzoïque; ce dernier traité par le brome en milieu acétique, fournit l'acide dibromodioxybenzoylbenzoïque qui s'obtient également à partir de l'éosine et se transforme, sous l'action de l'acide sulfurique fumant, en dibromoxanthopurpurine. Il résulte de là que la phtaléine de la monorésorcine est l'acide 2,4-dioxy-o-benzoylbenzoïque; s'il répondait, en effet, à la constitution d'un acide 2,6-dioxy-o-benzoylbenzoïque, il ne pourrait donner lieu à une condensation anthraquinonique (B. 28, 314; comp. B. 29, 2623).

Dérivés de la fluorescéine. — **Fluorescéine-anilide et -phénylhydrazide**



Fluorescéine-carbonate de méthyle $CH_3OCO[2]C_6H_4C \begin{matrix} \diagup \\ C_6H_3 \\ \diagdown \\ O \\ \diagdown \\ C_6H_3 \\ \diagup \\ O \end{matrix} OH$, F. 252°, cristaux vert chatoyant; il s'obtient par éthérification de la fluorescéine à l'aide d'alcool méthylique en présence d'acide sulfurique (B. 34, 2644) et donne naissance, lorsqu'on le traite par le sulfate neutre de méthyle en solution dans le nitrobenzène, à l'éther sel-éther oxyde de la fluorescéine, dérivé quinonique,

$CH_3OCOC_6H_4C \begin{matrix} \diagup \\ C_6H_3OCH_3 \\ \diagdown \\ O \\ \diagdown \\ C_6H_3 \\ \diagup \\ O \end{matrix}$, F. 177°, aiguilles rouge brique (B. 28, 396), en même temps qu'à un éther oxyde diméthylque lactonique incolore résultant vraisemblablement d'une isomérisation du précédent (v. B. 40, 3603).

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \\ C_6H_3(OCH_3) \\ \diagdown \\ C_6H_3(OCH_3) \\ \diagdown \\ COO \end{matrix} O$, F. 198°. Ce dernier éther qui se forme également

lorsqu'on chauffe son anilide (v. plus haut) avec l'acide sulfurique concentré, fournit lorsqu'on l'éthérifie par l'alcool méthylique et HCl, l'éther oxyde triméthylque de l'acide dioxyxanthylcarbonique, composé doué de propriétés fortement basiques qui donne avec les acides des sels doués d'une coloration intense, solubles dans l'eau sans hydrolyse (A. 371, 326) et correspondant aux sels colorés du triphénylcarbinol (p. 621) (comp. A. 370, 142).

Fluorescéines substituées. — Alors que la fluorescéine elle-même n'est pas directement utilisable comme matière colorante, on peut l'employer comme matière première à la préparation de colorants remarquables, par introduction directe dans sa molécule d'atomes d'halogènes ou de groupements nitrés. Lorsqu'on part de la fluorescéine elle-même, la substitution porte sur les restes résorcinqes (comp. C. 1900 I, 1176; Brev. allem. 108.838).

Eosine, tétrabromofluorescéine $C_{20}H_8Br_4O_3$, action du brome en milieu acétique sur la fluorescéine. Cristaux jaune rouge (alcool). Les sels de potassium et de sodium constituent les éosines solubles dans l'eau que l'on trouve dans le commerce et qui teignent la laine et la soie en un rouge superbe, la soie avec une fluorescence jaune rouge (Caro, 1873).

Erythrosine, tétraiodofluorescéine $C_{20}H_8I_4O_3$.

Safrosine, écarlate d'éosine, dibromodinitrofluorescéine $C_{20}H_8Br_2(NO_2)_2O_3$; on l'obtient par action du brome sur la dinitrofluorescéine et de l'acide nitrique sur la di- ou la tétrabromofluorescéine (A. 202, 68). **Jaune de dinitrofluorescéine**, action de l'ammoniaque sur la dinitrofluorescéine, v. B. 30, 333.

Pour obtenir des fluorescéines chlorées dans le reste phtalique, on condense les anhydrides phtaliques chlorés avec la résorcine (Noelting). Les fluorescéines chlorées servent de matières premières à la préparation des fluorescéines simultanément bromées et iodées dans le reste résorcinqe.

Phloxines, tétrabromodichloro- et tétrabromotétrachlorofluorescéines $C_{20}H_4Cl_4Br_4O_3$; **rose bengale**, tétraiodotétrachlorofluorescéine.

On a de la même manière condensé successivement la pyrocatechine (B. 40, 1442), les hydroquinones, les orcines, l'oxyhydroquinone, le pyrogallol et la phloroglucine avec l'anhydride phtalique.

Phtaléine de l'hydroquinone, hydroquinone-phtaléine, F. 226°; on l'obtient par condensation de l'hydroquinone avec l'anhydride phtalique ou par transformation du fluorane (p. 644) en 2,7-dinitrofluorane, diaminofluorane et action ultérieure d'acide nitreux sur ce dernier composé (B. 28, 2959; 34, 1743). L'hydroquinone-phtaléine n'est pas fluorescente et diffère également de la fluorescéine par sa couleur; elle se rapproche beaucoup plus dans toutes ses propriétés de la phénolphtaléine (B. 36, 2949). L'hydroquinone-phtaléine se dissout dans les alcalis en fournissant des solutions dont la couleur violette est très peu stable; il se forme vraisemblablement dans cette dissolution des sels o-quinoniques résultant de la rupture de la chaîne xanthonique (comp. hydroquinone-benzéine, p. 634 et A. 372, 133). Ethers sels de l'hydroquinone-phtaléine, v. A. 372, 298. L'anhydride phtalique se condense avec l'orcine en fournissant trois phtaléines de l'orcine ou **orcine-phtaléines**; l'orcinephtaléine qui renferme deux groupements oxhydroyles en position para par rapport au reste phtalique se montre seule absolument analogue à la fluorescéine (B. 29, 2630).

Phtaléine du pyrogallol, galléine, pyrogallolphtaléine

$HOCO[2]C_6H_3 \begin{matrix} \diagup C_6H_2(OH)_2 \\ \diagdown C_6H_2(OH) \end{matrix} O (?)$; on l'obtient en chauffant l'anhydride phtalique avec l'acide pyrogallique à 200° sous forme de cristaux verts qui se dissolvent en rouge foncé dans l'alcool et les alcalis; un excès d'alcali colore la solution en bleu. L'acide sulfurique concentré transforme la galléine en **céruléine**, colorant anthracénique vert (A. 209, 249; C. 1900 II, 100; 1901 II, 775). **Tétrachlorogalléine**, v. C. 1909 II, 2161.

Oxyhydroquinone-phtaléine; elle constitue un colorant substantif remarquable pour la laine de même que la galléine isomère et, au contraire de la phloroglucine-phtaléine qui ne renferme pas ses groupements hydroxyyles en

position ortho. L'oxyhydroquinone-phthaléine se condense comme la galléine sous l'influence de l'acide sulfurique concentré en fournissant la **violéine**, colorant anthracénique; l'oxyhydroquinone réagit de la même manière que la résorcine sur un grand nombre d'autres anhydrides 1,2-dicarboniques en donnant naissance à des phthaléines (B. 34, 2617, 2637; 35, 1782; 36, 1070).

Rhodamines. — On désigne sous ce nom les phthaléines du m-aminophénol et de ses dérivés; ce sont des colorants rouges remarquables possédant une constitution analogue à celle de la fluorescéine. La rhodamine la plus simple s'obtient en chauffant un mélange d'anhydride phtalique et de chlorhydrate de m-aminophéol avec de l'acide sulfurique concentré à 190° (B. 21, R. 682; 38, 3516; 39, 2744).

La couleur des **alcoylrhodamines** est beaucoup plus intense que celle du chlorhydrate de cette rhodamine la plus simple; on prépare les alcoylrhodamines: 1. en chauffant le chlorhydrate de la rhodamine la plus simple avec les iodures alcooliques, 2. plus facilement encore par condensation des alcoyl- et phényl-m-aminophénols avec l'anhydride phtalique (B. 21, R. 682, 920; 22, R. 788; C. 1898 II, 193, 1049), 3. en chauffant le chlorure de fluorescéine, F. 252°, produit d'action de PCl_5 sur la fluorescéine, avec les dialcoylamines (B. 22, R. 625, 789). Anisolines, éthers oxydes des rhodamines (?), v. B. 25, R. 866. Rhodamine succinique, condensation de l'anhydride succinique avec le m-aminophénol (B. 23, R. 532).

Phthalide de l'acide disalicylique, disalicylphthalide C_6H_4 $\begin{matrix} (1)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{COOH})_2 \\ (2)\text{COO} \end{matrix}$

F. 270° (décomp.); on l'obtient à côté d'acide phtaloylsalicylique (p. 617) par condensation d'anhydride phtalique avec l'éther salicylique en présence de AlCl_3 (A. 303, 280).

III B. p-Phénylènebisdiphénylméthane C_6H_4 $\begin{matrix} \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix}$, F. 172°, réduction

du glycol correspondant (v. plus loin) à l'aide de zinc et d'acide acétique. On obtient des dérivés de ce carbure complexe par introduction du groupe $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ dans les quinones et les dérivés quinoniques par l'intermédiaire des benzhydrols (p. 606); **benzoquinone-bisdiphénylméthane** $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$, F. 250°. **Benzoquinone-bistétraméthyl-diaminodiphénylméthane**, F. 245°, condensation du tétraméthyl-diaminobenzhydrol avec la quinone à chaud en solution alcoolique (B. 32, 2146).

p-Phénylènebisdiphénylcarbinol, tétraphényl-p-xylène-glycol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, F. 169°; on l'obtient par condensation de l'éther téréphtalique avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$; la solution benzénique du bromure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CBrC}_6\text{H}_5\text{CBr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ traitée à l'ébullition par l'argent donne naissance à la **tétraphényldiméthylènequinone** $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, aiguilles rouge orangé, F. 239-242°; cette quinone fixe le brome en se décolorant, met en liberté l'iode de l'acide iodhydrique et jouit de propriétés analogues à celles des **méthylènequinones** (p. 349) (B. 37, 1463; 41, 2746). Les tétraphénylméthylènequinones prennent, en outre, naissance par condensation de 2 molécules de diphenylcétène avec 1 molécule de quinone et élimination de 2 CO_2 dans la molécule des β -dilactones instables intermédiairement formées (p. 649). Lorsqu'on fait agir sur le glycol, soit le chlorhydrate d'aniline, soit le phénol en milieu acétique, on obtient respectivement les **p₂-diamino-** et **p₂-dioxihexaphényl-p-xylène** $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, F. 358° et $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, F. 304° (B. 37, 2001).

III C. Tétraphénylméthane $C(C_6H_5)_4$, F. 282°, E. 431°, sublimable; on l'obtient par action de l'alcool à l'ébullition sur le diazosulfate de p-aminotétraphénylméthane; il se forme en outre en petite quantité par action de la chaleur (100°) sur le triphénylméthane-azobenzène (p. 623) (B. 36, 1090) ainsi que par condensation du triphénylchlorométhane avec le chlorure de phénylmagnésium (B. 39, 1463). **p-Amino- et p-oxytétraphénylméthane** $NH_2[4]C_6H_4C(C_6H_5)_3$, F. 245° et $HO[4]C_6H_4C(C_6H_5)_3$, F. 282°; on l'obtient facilement en chauffant le triphénylcarbinol en milieu acétique avec le chlorhydrate d'aniline ou respectivement avec le phénol et l'acide sulfurique concentré (B. 35, 3018; 36, 407; 37, 659; A. 363, 284).

p-Diphénylméthyltétraphénylméthane $(C_6H_5)_2CH[4]C_6H_4C(C_6H_5)_3$, F. 231°; on l'obtient en réduisant par le zinc et le chlorure d'étain, l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique, le triphénylcarbinol ou son éther chlorhydrique, ainsi que par action de l'acide chlorhydrique sur l'hexaphényléthane ou le triphénylméthyle (p. 669, 670) (B. 37, 4790). On l'obtient aussi synthétiquement à partir du p-benzoyl-triphénylméthane $C_6H_5COC_6H_4CH(C_6H_5)_3$, F. 166° (B. 41, 2421).

IV. Di- et polyphénylparaffines homologues.

Du diphénylméthane dérivent deux séries de carbures homologues. Les carbures appartenant à la première série résultent de la substitution des radicaux alcooliques dans le reste méthylénique: diphénylméthyl-, diphényldiméthyl-, diphényléthyl-, diphénylpropylméthane, etc... carbures auxquels on a donné le nom générique de *gem*-diphénylparaffines; les carbures appartenant à la seconde série résultent de l'introduction de nouveaux atomes de carbone entre les deux restes benzéniques: ω,ω -diphényléthane ou dibenzyle, ω,ω -diphénylpropane, ω,ω -diphénylbutane, ω,ω -diphénylpentane, etc...

Le chapitre suivant est consacré au groupe du diphényléthane asym. et des *gem*-diphénylparaffines homologues dont les termes possèdent des relations étroites avec le diphénylméthane et avec leurs dérivés et, d'autre part, avec le groupe du dibenzyle; comp. acide benzilique, diphénylacétaldéhyde, stilbène, tolane. Nous étudierons ensuite le groupe important du dibenzyle ou diphényléthane sym., puis le groupe des ω,ω -diphénylpropane-, butane-, pentane-, hexane. Aux carbures fondamentaux de chacun de ces groupes se relient les dérivés alcoylés ou phénylés dans les restes benzéniques ou dans leurs chaînes latérales; leur étude sera suivie de celle des carbures non saturés et de leurs dérivés.

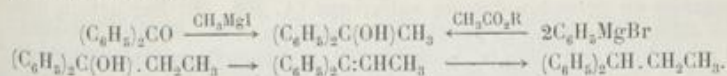
A. gem-Diphénylparaffines et dérivés correspondants. On les obtient:

1. Par condensation des aldéhydes, des dérivés halogénés aldéhydiques, de l'acide glyoxylique, etc... avec les carbures benzéniques, les phénols ou les amines phénoliques tertiaires, par des méthodes analogues à celles qui fournissent les diphénylméthanes (p. 603) à partir du méthylal, de l'iodure de méthylène, etc...: $CH_3CHO + 2C_6H_6 \rightarrow CH_3CH(C_6H_5)_2 + H_2O$.

2. On obtient les diphényl alcoylcarbinols par condensation de la benzophénone avec les iodures d'alcoylmagnésium ou du bromure de phénylmagnésium avec les éthers sels ou les chlorures d'acides (réaction de Grignard).

¹ Le préfixe *gem*, indiquant que deux groupements identiques sont fixés sur un même atome de carbone dérive de *gemini*, jumeaux (v. Baeyer, B. 31, 2068).

Les carbinols perdent facilement de l'eau en donnant naissance à des gem-diphényloléfines que l'alcool et le sodium hydrogènent facilement en gem-diphénylparaffines.



Par oxydation, tous ces composés conduisent à la benzophénone ou à ses dérivés.

as-Diphényléthane $(C_6H_5)_2CHCH_3$, E. 269° (E.₁₃ 143°); on l'obtient par condensation du benzène avec la paraldehyde en présence d'acide sulfurique à froid ou par condensation du chlorure d'éthylidène CH_2CHCl_2 , de l' α -brométhylbenzène $C_6H_5 \cdot CHBrCH_3$, du styrolène ou de l'acétylène avec le benzène en présence de $AlCl_3$, enfin par hydrogénation à l'aide de Na et d'alcool du diphényléthylène asym. (v. plus loin). Le mélange chromique oxyde l'**as-diphényléthane** en benzophénone (p. 609) par élimination du groupement méthyle; action du chlorure d'aluminium, v. B. 27, 3238.

L'acide nitrique nitre le diphényléthane non pas dans les restes benzéniques, mais dans la chaîne latérale; on obtient dans cette réaction le **mononitrite de diphényléthylène glycol** $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2(ONO)$, F. 100°, le **nitrite de diphénylvinyne** $(C_6H_5)_2C=CH(ONO)$, F. 86° et un dinitrite, F. 149°, qui est peut-être un dérivé du diphényléthylène. Ces trois combinaisons se distinguent par l'extrême facilité avec laquelle elles cristallisent en cristaux jaunes; l'oxydation les transforme en benzophénone (A. 233, 330; C. 1905 II, 825).

as-Phénolphényléthane $C_6H_5CH(CH_3)C_6H_4OH$, F. 58°; on l'obtient par condensation du styrolène avec le phénol à l'aide d'acide sulfurique; les phénols, naphols, etc. homologues se comportent de la même façon vis-à-vis du styrolène (B. 24, 3891). **as-Diphénoléthane** $(C_6H_4OH)_2CHCH_3$, F. 122°, condensation de l'acétaldéhyde avec le phénol (B. 19, 3009). **as-p₂-Tétraméthyl-diaminodiphényléthane** $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CHCH_3$, F. 69°; il se dédouble sous l'influence de l'acide nitreux avec formation de p-nitrodiméthylaniline (C. 1899 II, 203; 1900 I, 252).

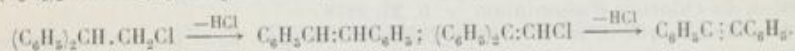
gem-Diphénylpropane, -butane, -hexane, E.₁₀ 142°, 150°, 164°, hydrogénation par l'alcool et le sodium des oléfines correspondantes (v. plus loin) (C. 1902 II, 1209).

Diphénylméthyl-, -éthyl-, -propyl-, -amyl-carbinol $(C_6H_5)_2C(OH)R$, F. 81°, F. 95°, E.₁₂ 185°, F. 47°, condensation de la benzophénone avec les iodures d'alcoylmagnésium ou du bromure de phénylmagnésium avec les éthers sels des acides gras par la méthode 2 (v. plus haut). Par distillation ou déshydratation de ces carbinols, on obtient les **gem-diphényl-éthylène-, -propylène-, -butylène-, -hexylène-**, E. 270°, 280°, F. 52°, 292°, 314°; l'**as-diphényléthylène** s'obtient également à partir de l' α -diphényl- β -chloréthane (v. plus loin) ainsi que par condensation de l'**as-dibrométhylène** avec le benzène en présence de $AlCl_3$; il se dédouble facilement par autooxydation en fournissant de la formaldéhyde. Le **gem-diphénylpropylène** fixe le brome en conduisant à l' **α -diphényl- β -bromopropylène** $(C_6H_5)_2C:CBBrCH_2$, F. 49° (B. 35, 2646; 37, 230, 1447; C. 1901 I, 1337; 1902 II, 1209).

o-Oxydiphényléthylène $HO[2]C_6H_4C(C_6H_5):CH_2$, E.₁₃ 167°, v. B. 36, 4002.

Toute une série de dérivés halogénés des diphényléthylènes monosubstitués répondant à la formule générale $\begin{matrix} C_6H_5 & & H \\ & \diagdown & / \\ & C:C & \\ & / & \diagdown \\ C_6H_4X & & X \end{matrix}$ existent à l'état de formes isomères *cis-trans* qui peuvent donner lieu à des transformations réciproques par exposition aux rayons ultraviolets (A. 342, 1; B. 42, 4865).

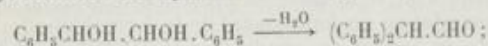
as **Diphénylmonochloréthane** $(C_6H_5)_2CHCH_2Cl$, huile, **diphényldichloréthane** $(C_6H_5)_2CHCHCl_2$, F. 80°. **Diphényltrichloréthane** $(C_6H_5)_2CHCCl_3$, F. 64°; on les obtient par condensation des mono-, di- et trichloracétaldéhydes (chloral) avec le benzène en présence d'acide sulfurique (A. 306, 72). Par action des alcalis, ces différents composés perdent une molécule d'HCl en donnant naissance à l'as-diphényléthylène (v. plus haut), au **diphénylmonochloréthylène** $(C_6H_5)_2C:CHCl$, F. 42°, E. 298° et au **diphényldichloréthylène** $(C_6H_5)_2C:CCl_2$, F. 80°, E. 316°, qui prend également naissance dans les produits de condensation du chloral avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium (B. 26, 1955); le diphényldichloréthylène chauffé avec l'alcoolate de sodium fournit l'acide diphénylacétique (p. 650). Sous l'influence de la chaleur, le diphénylmonochloroéthane perd une molécule d'HCl en donnant naissance par isomérisation simultanée au *stilbène* (p. 654). Le diphényldichloroéthane traité par la poudre de zinc et l'alcool fournit de même du *stilbène* par réduction et transposition simultanées. Le diphénylmonochloréthylène chauffé avec une solution d'éthylate de sodium fournit à côté de l'oxyde d'éthyle et de **diphénylvinyne** $(C_6H_5)_2C:CHOC_2H_5$, et, par transposition atomique, le *tolane* (p. 656) :



Ces réactions de transposition peuvent être étendues à toute une série de diphénylmono- et -trichloro-éthanés et de diphénylmonochloréthylènes substitués (A. 279, 319; B. 26, R. 270).

as-**Diphényléthyléneglycol** $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2OH$, F. 121°, condensation du bromure de phénylmagnésium avec le glycolate d'éthyle ou le benzoylecarbinol (p. 404). On prépare de la même manière le **diphénylpropyléneglycol** $(C_6H_5)_2C(OH).CH(OH).CH_3$, F. 96°, à partir de l'éther lactique, la **1,1-diphénylglycérine** $(C_6H_5)_2C(OH)CH(OH).CH_2OH$, F. 158°, à partir de l'éther glycérique et la **diphényléthylènechlorhydrine** $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2Cl$, F. 66°, à partir de l'éther chloracétique. Cette chlorhydrine chauffée avec l'éthylate de sodium donne naissance à l'oxyde de diphényléthylène $(C_6H_5)_2C.O.CH_2$, F. 56° (B. 39, 1753, 2288).

Le diphényléthyléneglycol chauffé avec l'acide sulfurique à 20 p. 100 et l'oxyde de diphényléthylène distillé dans le vide se transforment en **diphénylacétaldéhyde** $(C_6H_5)_2CH.CHO$, E. 166°, oxime, F. 120°, qui prend également naissance, au lieu de l'alcool diphénylvinylique prévu, par saponification de l'oxyde d'éthyle et de diphénylvinyne à l'aide d'acide acétique et d'acide chlorhydrique (v. plus haut); dans certains cas, elle se comporte toutefois d'une manière analogue aux dérivés oxyméthyléniques (p. 408, etc...); l'oxydation la transforme non pas en acide correspondant mais bien, par élimination du groupement CHO, en benzophénone (B. 24, 1780; 25, 1781). Le diphénylacétaldéhyde se forme également, à côté de l'anhydride correspondant, par déshydratation des hydrobenzoïnes (p. 588) :

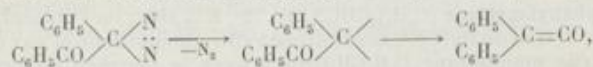


il se produit dans cette réaction une migration atomique inverse des transpositions indiquées précédemment à propos des as-diphénylchloréthanés et -éthylènes et qui rappelle la transposition pinacologique des pinacones (v. t. I) (comp. transposition benzilique).

On obtient d'une manière analogue en partant de méthyl- et d'éthylhydrobenzoïne $C_6H_5CH(OH).C(R).OHC_6H_5$ l'aldéhyde α,α -diphénylpropionique $(C_6H_5)_2C(CH_3).CHO$, E. 12, 176° et l'aldéhyde α,α -diphénylbutyrique $(C_6H_5)_2C(C_2H_5).CHO$, E. 314° (C. 1907 I, 726).

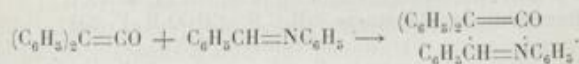
as-Diphénylacétone $(C_6H_5)_2CH.COCH_3$, F. 45° et 61° (dimorphe), oxime, F. 164°; on l'obtient en chauffant le diphénylpropylèneglycol (v. plus haut) avec l'acide chlorhydrique étendu (B. 39, 2302).

Diphénylcétène $(C_6H_5)_2C:CO$, E. 22 146°, liquide jaune rouge qui cristallise à la température d'un mélange réfrigérant en cristaux jaune paille; c'est le premier terme connu (Staudinger 1905) et le plus étudié de l'intéressante série des cétènes (v. t. I). On l'obtient par action du zinc sur le chlorure de diphénylchloracétyle (p. 634) ou par élimination d'une molécule d'HCl à l'aide des bases tertiaires dans la molécule du chlorure de diphénylacétyle (A. 356, 51). On l'obtient également très facilement par un mode de formation tout à fait remarquable en soumettant à l'action de la chaleur l'azibenzile (p. 660), par départ de N_2 et migration d'un groupement phényle (B. 42, 2346):

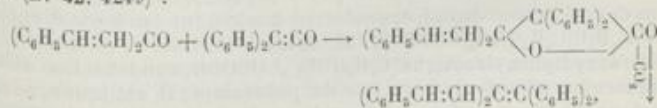


réaction analogue à celle qui conduit au stilbène à partir du diphénylmonochloréthylène (p. 648) et au tétraphényléthylène à partir de l'alcool benzopicolique.

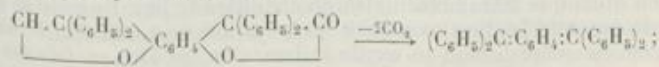
Le diphénylcétène est plus stable que les termes acycliques de cette classe de composés et ne montre aucune disposition à la polymérisation; il jouit d'ailleurs comme eux d'une activité remarquable: 1. il fixe l'eau en donnant naissance à l'acide diphénylacétique ou à son anhydride; il se combine, 2. aux alcools en fournissant l'éther diphénylacétique, 3. à HCl en conduisant au chlorure de diphénylacétyle, 4. à NH_3 , à la phénylhydrazine, aux bases primaires et secondaires en fournissant les dérivés correspondants de l'acide diphénylacétique, 5. aux acides organiques en donnant des anhydrides mixtes, 6. à l'éther malonique sodé avec formation d'éther diphénylacétylmalonique $(C_6H_5)_2CH.COCH(CO_2R)_2$, 7. au bromure de phénylmagnésium en fournissant l'alcool triphénylvinylique $(C_6H_5)_2C:C(OH)C_6H_5$, 8. aux bases de Schiff (p. 286) avec formation de β -lactames:



9a. Lorsqu'on chauffe le diphénylcétène en milieu indifférent avec les aldéhydes et les cétones non saturées α, β , il se forme des β -lactones instables qui se dédoublent à l'état naissant en CO_2 et carbures plusieurs fois non saturés (B. 42, 4249):



9b. Les quinones réagissent de la même manière que les cétones non saturées α, β ; suivant les proportions utilisées, on obtient des mono- ou des dilactones de β -oxyacides. Les dilactones se décomposent immédiatement en $2CO_2$ et tétraphényldiméthylènequinones (p. 645):



tandis que les monolactones peuvent être isolées et ne se décomposent en CO_2

et diphénylquinométhanes (p. 633) que sous l'influence de la chaleur (comp. également p. 653).

L'existence de groupements substituants en position ortho diminue l'activité des groupements quinoniques, de telle sorte que le chloranile (p. 255) et l'antraquinone (v. ce nom) ne se combinent plus au diphénylcétène (A. 380, 243).

Acide diphénylacétique $(C_6H_5)_2CHCO_2H$, F. 146°; on l'obtient par saponification de son nitrile, par réduction de l'acide benzilique à l'aide de HI et de P en solution acétique (A. 275, 84), en chauffant le diphényldichloréthylène (p. 648) avec des solutions d'alcoolate de sodium à 180°, réaction qui peut être généralisée (A. 306, 79). Ether méthylique, F. 60°; éther éthylique, F. 58°, chlorure, F. 57°. L'acide diphénylacétique conduit par oxydation à la benzophénone, par chauffage avec la chaux sodée au diphénylméthane.

Nitrile diphénylacétique $(C_6H_5)_2CHCN$, F. 72°, E. 184°; on l'obtient synthétiquement par action de $Hg(CN)_2$ sur le diphénylbromométhane et par condensation du nitrile mandélique $C_6H_5CH(OH)CN$ avec le benzène en présence de tétrachlorure d'étain (B. 25, 1645). L'hydrogène du groupement CH- se laisse facilement substituer par le reste benzénique et difficilement au contraire par les restes alcoyles (A. 275, 87). L'iode réagit sur les dérivés sodés en donnant naissance au nitrile tétraphénylsuccinique (p. 674).

Acides p₂-ditolyl-, -dianisyl- et -diphénétylacétique, F. 144°, 110° et 114° (A. 306, 81).

Acide tétranitrodiphénylacétique $[(NO_2)_2C_6H_3]_2CHCOOH$; on l'obtient sous forme de son éther éthylique, F. 154°, par condensation de l'éther dinitrodiphénylacétylacétique ou dinitrodiphénylmalonique (p. 428, 430) avec l'o,p-dinitrobromobenzène par élimination des groupements $COCH_3$ ou $CO_2C_2H_5$; il prend aussi naissance directement par introduction du reste dinitrodiphénylène dans la molécule de l'éther dinitrodiphénylacétique (p. 334). L'éther fournit par action de Na ou K des sels à éclat métallique qui se dissolvent en bleu foncé dans l'alcool et dans l'eau; comp. propriétés analogues du tétranitrodiphénylméthane $[(NO_2)_2C_6H_3]_2CH_2$, du trinitrotriphénylméthane $[NO_2C_6H_4]_3CH_2$ (p. 605, 619) et de l'éther trinitrodiphénylmalonique (p. 430) (B. 24, 2476).

Acide p₂-diaminodiphénylacétique $[NH_2C_6H_4]_2CHCO_2H$, F. 234°; il se forme par transposition de l'acide dianilinoacétique $(C_6H_5NH_2)_2CHCO_2H$ (p. 113) en présence d'aniline et de chlorhydrate d'aniline à chaud (B. 41, 3019, 3031).

Acide p-oxydiphénylacétique, F. 173°; on l'obtient par condensation de l'acide mandélique ou de son nitrile avec le phénol et l'acide sulfurique (73 p. 100)

à côté de lactone o-oxydiphénylacétique $C_6H_5C \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ \diagdown CO \end{matrix} O$, F. 114°. Cette lactone fournit un dérivé bromé qui se transforme facilement en o-oxydiphénylglycocolle $HOC_6H_4C(C_6H_5)(NH_2)COOH$ (B. 31, 2812).

Acide tétraoxydiphénylacétique $[C_6H_3(OH)_2]_2CHCOOH$, condensation du chloral avec la résorcine à l'aide de bisulfate de potassium; il est jaune, se dissout en rouge dans les alcalis à froid et fournit un dérivé triacétylé, F. 152° (B. 29, R. 776; C. 1897 II, 739).

Acide benzilique, acide diphénylglycolique $(C_6H_5)_2C(OH)COOH$, F. 150°; on l'obtient par action du brome et de l'eau sur l'acide diphénylacétique et, par migration atomique intramoléculaire, en chauffant le benzile avec la potasse alcoolique ou en le fondant avec KOH (préparation, v. A. 356, 71; B. 41, 1644). Il se forme en outre lorsqu'on oxyde la benzoïne (p. 659) en faisant passer un courant d'air dans sa solution potassique à l'ébullition (B. 49, 1868; comp. C. 1902 I, 4012) :



L'acide benzilique chauffé au-dessus de son point de fusion se colore en rouge sang et se dissout également en rouge dans l'acide sulfurique concentré; l'acide sulfurique réagit à froid sur l'acide benzilique en conduisant à des dérivés du diphenylène-diphényléthane (v. ce nom et *B.* 29, 734).

L'acide benzilique traité par les chlorures de phosphore donne naissance à l'acide diphénylchloracétique ($C_6H_5)_2CClCO_2H$, F. 119° (déc.) (*B.* 36, 145) et au chlorure de diphénylchloracétyle, F. 50° (*A.* 356, 72); sous l'action de P_2O_5 ou

de $COCl_2$ et de la pyridine, il conduit à la benzilide $(C_6H_5)_2C \begin{matrix} \diagup O.CO \\ \diagdown CO.O \end{matrix} C(C_6H_5)_2$, F. 196° (*B.* 35, 3642). H_2 et le phosphore réduisent l'acide benzilique en acide diphénylacétique, les agents d'oxydation l'oxydent en benzophénone; par distillation de son sel de baryum, il se forme du benzhydrol (p. 606).

Les acides suivants: acide p-tolilique ($CH_3C_6H_4)_2C(OH)CO_2H$, acide anisilique ($CH_3OC_6H_4)_2C(OH)CO_2H$, acide cuminilique ($C_6H_7C_6H_4)_2C(OH)CO_2H$, acide hexaméthoxybenzilique ($(CH_3O)_3C_6H_2)_2C(OH)CO_2H$, prennent naissance, à partir des benziles substitués correspondants (p. 663) par une méthode analogue à celle qui conduit à l'acide benzilique.

Acide β,β -diphénylpropionique ($C_6H_5)_2CHCH_2COOH$, homologue de l'acide diphénylacétique, F. 149°; on l'obtient par fixation du bromure de phénylmagnésium sur l'éther cinnamique (*C.* 1905 I, 522) ou bien du benzène sur l'acide cinnamique à l'aide de l'acide sulfurique, par une méthode analogue à celle qui permet d'obtenir le phénolphényléthane (oxydiphényléthane) à partir du styrolène et du phénol (p. 647). Par action ultérieure de l'acide sulfurique, l'acide diphénylpropionique se condense en γ -phénylhydrindone (p. 692). L'acide α -bromo- β,β -diphénylpropionique, F. vers 164°, et plus facilement encore son sel de potassium, se décompose par évaporation de sa solution aqueuse en CO_2 , HBr et stilbène (p. 654), réaction qui correspond à la formation de ce carbure à partir du diphénylmonochloréthylène (p. 648) (*C.* 1905 II, 1022). Les acides phényltolyl-, phénylxylylpropionique, etc... se préparent par une méthode analogue à celle qui conduit à l'acide diphénylpropionique (*B.* 26, 1579); $KMnO_4$ oxyde ces acides en benzophénone, phényltolylcétone, phénylxylylcétone, etc... **Acide γ,γ -diphénylbutyrique** ($C_6H_5)_2CHCH_2CH_2COOH$, F. 107°, condensation de la γ -phénylbutyrolactone (p. 417) ou de l'acide phénylisocrotonique (p. 459) avec le benzène en présence de $AlCl_3$ (*C.* 1907 II, 2043).

Acide α,α -diphénylpropionique ($C_6H_5)_2C(CH_3)CO_2H$, F. 173°; cet acide et ses homologues s'obtiennent par condensation de l'acide phénylpyruvique (p. 425) avec le benzène et ses homologues, à l'aide d' SO_3H_2 concentré (*B.* 14, 1595). Chauffés avec SO_3H_2 concentré, ils perdent CO_2 en fournissant des diphénylcarbinols qui se déshydratent facilement à leur tour en as-diaryléthylènes (*B.* 38, 839).

Acide β -phénylcinnamique ($C_6H_5)_2C:CH.CO_2H$, F. 162°; on l'obtient de la même manière que les acides β -alcoylcinnamiques (p. 459) à partir du produit de condensation de la benzophénone avec l'éther bromacétique en présence de zinc (*B.* 40, 4537; 41, 324) ou, enfin, par action de la potasse alcoolique sur l'acide α -bromo- β,β -diphénylpropionique (*C.* 1905 I, 522).

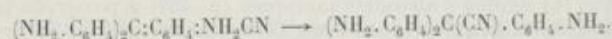
Acide γ -diphénylitaconique ($C_6H_5)_2C:C(COOH).CH_2COOH$, F. 169° (décomp.); son éther éthylique s'obtient par condensation de la benzophénone avec l'éther succinique à l'aide d'éthylate de sodium; chauffé sous pression réduite, l'acide fournit un anhydride, F. 147-150°, qui conduit par acidification de sa

solution dans le carbonate de soude, à l'acide **diphénylcitraconique** $(C_6H_5)_2CHC(COOH):CHCOOH$, F. 110-115° (décomp.). Sous l'influence de l'acide sulfurique, il se condense, de la même manière que l'acide diphénylitaconique, en acide phénylindone-acétique (p. 691); par action du brome, il fournit l'acide γ -**diphénylbromoparaconique** $(C_6H_5)_2C.CBr(COOH).CH_2.CO_2$, qui, chauffé avec l'eau, se transforme en acide γ -**diphénylaconique**, F. 139° et ultérieurement par départ de CO_2 en γ -**diphénylcrotolactone** $(C_6H_5)_2C.CH:CHCOO$, F. 131° (A. 308, 89). **Acide γ -diphényl- α,β -dichlorocrotonique** $(C_6H_5)_2CH.CCl:CClCOOH$ F. 152°, condensation du chlorure d'acide mucochlorique (v. t. I) avec le benzène en présence de $AlCl_3$ (C. 1897 II, 570). **Ether γ -diphénylacétylacrylique** $(C_6H_5)_2C:C(COCH_3)COOC_2H_5$, F. 76°, condensation du chlorure de benzophénone avec le sel de Cu de l'éther acétylacétique; il fournit par dédoublement cétonique la **diphénylbuténone** $(C_6H_5)_2C:CHCOCH_3$, F. 33°, E₁₃. 190° (B. 32, 1433).

1,1,1-Triphényléthane $(C_6H_5)_3C.CH_3$, F. 95°, -propane, F. 51°, -butane, F. 79°; ces carbures et leurs homologues prennent naissance par condensation du triphénylchlorométhane avec les dérivés organomagnésiens mixtes (B. 39, 2957).

Triphénylacétaldéhyde $(C_6H_5)_3C.CHO$, F. 223°, condensation du chlorure de triphénylmagnésium avec l'éther formique. **Triphénylméthyléthylcétone** $(C_6H_5)_3C.COC_2H_5$, F. 104°, action de C_2H_5MgI sur le chlorure de triphénylacétyle (B. 43, 1137).

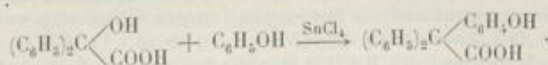
Acide triphénylacétique $(C_6H_5)_3C.CO_2H$, F. 265° (décomp. en triphénylméthane et CO_2); c'est un acide très faible aussi bien d'ailleurs que ses produits de substitution; il est isomère des acides triphénylméthanecarboniques (p. 637). On le prépare par action de CO_2 sur le chlorure de phénylmagnésium (B. 39, 634). On l'obtient, en outre, par condensation de l'acide trichloracétique ou de l'acide diphénylchloracétique avec le benzène et le chlorure d'aluminium (B. 36, 145), enfin en faisant passer un courant de CO_2 sur le triphénylméthane potassé (p. 619) à 200°. Chauffé avec SO_3H_2 concentré, il se dédouble intégralement en CO et triphénylcarbinol (p. 621); le chlorure correspondant, F. 128°, fournit dans des conditions analogues du triphénylchlorométhane. On l'éthérifie très difficilement. Ses éthers: éther méthylque, F. 186°, éther phénylique, F. 123°, éther triphénylméthylque, F. 185° (A. 359, 196), se décomposent en perdant CO_2 . Amide, F. 246°, anhydride, F. 163° (B. 41, 438). Son nitrile, F. 127°, s'obtient par action de $Hg(CN)_2$ sur le triphénylchloro- ou bromométhane (p. 622) (A. 194, 260; B. 28, 2782) ou par désamidation de l'hydrocyanopararosaniline (B. 26, 2225). Nitrile p_3 -**triamino-triphénylacétique**, *hydrocyanopararosaniline*; on l'obtient en chauffant les sels de pararosaniline avec l'alcool et le cyanure de potassium; les sels de rosaniline conduisent de la même manière à l'*hydrocyanorosaniline*. D'après Hantzsch, il se forme tout d'abord dans cette réaction des cyanures d'ammonium quinoniques qui se transposent, déjà en solution, en nitriles (B. 33, 287):



Les chlorhydrates de ces dérivés hydrocyanés se décomposent par action de la chaleur en $HCl.HCN$ et sels de rosaniline.

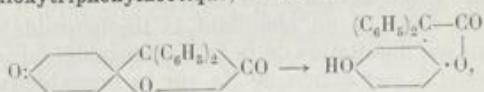
Les acides triphénylacétiques substitués, en particulier les dérivés phénoliques, s'obtiennent très facilement par condensation de l'acide benzilique avec les phénols sous l'influence du tétrachlorure d'étain (B. 34, 3080; 37.

664; 40, 4060):



Acide diphenyl-p-tolylacétique $CH_3[C_6H_4(C_6H_5)_2COOH]$, F. 205°. Acide p-tritylacétique $(CH_3C_6H_4)_2C.CO_2H$, F. 227°. Acide p-oxytriphénylacétique $HO[C_6H_4(C_6H_5)_2CCOOH]$, F. 212° (décomp.). Lactones m- et p-crésyldiphénylacétiques $O[C_6H_3(CH_3)[1]C(C_6H_5)_2CO]$, F. 126° et 130°. Lactones o- et m-xylényldiphénylacétiques, F. 178° et 170°. Acides thymoïl- et carvacroyldiphénylacétiques $HO[C_6H_3(CH_3)(C_6H_5)[1]C(C_6H_5)COOH]$ etc...

Lactone diphenylméthylquinolcarbonique (formule v. ci-dessous), cristaux incolores, F. 143°; elle prend naissance par condensation du diphenylcétène avec un excès de quinone (comp. p. 649). Par action de la chaleur, elle se dédouble en CO_2 et diphenylquinométhane (p. 633). Comme tous les dérivés quinoliques, elle donne lieu à la transposition caractéristique de cette série de composés en dérivés benzéniques par migration des groupements alcoyles (p. 351); c'est ainsi que la β -lactone précédente se transpose, à l'état solide par exposition à la lumière ou en solution benzénique par simple ébullition, en lactone 2,5-dioxytriphénylacétique, F. 196°:



que l'on peut également obtenir synthétiquement par condensation de l'hydroquinone avec l'acide benzilique en présence de $SnCl_4$ (v. plus haut) (A. 380, 248).

B. Groupe du s-diphényléthane. — Dibenzyle, s-diphényléthane $C_6H_5CH_2.CH_2C_6H_5$, F. 52°, E. 284°. On l'obtient: 1. par action de Na ou Cu sur le chlorure de benzyle $C_6H_5CH_2Cl$; 2. par condensation du chlorure d'éthylène ou de l' ω -choréthylbenzène (A. 235, 155) avec le benzène en présence de $AlCl_3$; 3. par réduction de ses dérivés oxygénés, benzoïne et benzile, etc... et hydrogénation des carbures non saturés, stilbène et tolane, à l'aide de Na et d'alcool (B. 35, 2647), d'acide iodhydrique, ou d'hydrogène et de Ni à 220° (C. 1908 I, 469). On l'obtient enfin 4. par oxydation du toluène à l'aide de persulfate de potassium (B. 32, 2531).

Le dibenzyle chauffé à 500° fournit un mélange de stilbène et de tolane (v. également phénanthrène); CrO_3 ou $KMnO_4$ l'oxydent en acide benzoïque. Le dibenzyle fournit par nitration deux dinitrobenzyles: p,p-dinitrodibenzyle, F. 181°; il se forme également par action du protochlorure d'étain sur le chlorure de p-nitrobenzyle (A. 238, 273; B. 20, 909), ainsi que par action d'une solution de potasse caustique dans l'alcool méthylique à froid sur le p-nitrotoluène (C. 1908 I, 642). o,o-Dinitrodibenzyle, F. 122° (C. 1910 II, 570).

p₂-Diaminodibenzyle; il peut être également utilisé comme le diaminostilbène à la préparation des matières colorantes tétrazoïques (C. 1899 I, 1174).

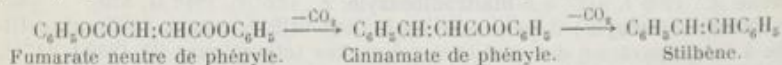
o₂-Diaminodibenzyle, F. 68°; il s'obtient par réduction de l'o₂-diaminostilbène et conduit par action de la chaleur sur son chlorhydrate à l'iminodibenzyle $CH_2C_6H_4 \rangle NH$, F. 110°, qui renferme un noyau heptatomique (A. 305, 96).

Homologues du dibenzyle. — *o*₂-, *m*₂- et *p*₂-**Diméthylidibenzyle**, F. 66°, 82° et E. 296°; ils prennent naissance par oxydation des *o*-, *m*- et *p*-xylènes à l'aide de persulfate de potassium (B. 32, 2531).

α,β -Diphénylpropane C₆H₅CH(CH₃)CH₂C₆H₅, E. 28 167°, réduction de l' α -méthylstilbène (p. 655). **α,β -Diphénylisobutane** C₆H₅CH₂C(CH₃)₂C₆H₅, condensation du bromure d'isobutylène avec le benzène en présence de AlCl₃ (C. 1901 II, 202).

α,β -Phényltolylpropane et **α,β -phénylxylylpropane**; on les obtient par condensation du styrolène avec le xylène ou le triméthylbenzène en présence d'acide sulfurique concentré, les carbures benzéniques homologues qui renferment un groupement méthylique se fixant sur la double liaison éthylénique du styrolène (B. 23, 3269). **Diphényldiméthyléthane** C₆H₅CH(CH₃)CH(CH₃)C₆H₅, F. 123°; on l'obtient par action du sodium ou de la poudre de zinc sur les dérivés α -halogénés de l'éthylbenzène C₆H₅CHXCH₃, et par action de persulfate de potassium sur l'éthylbenzène (B. 26, 1710; 32, 434).

Stilbène, toluylène, *s*-diphényléthylène C₆H₅.CH:CH.C₆H₅, F. 124°, E. 12 167°; il cristallise en larges feuillets ou prismes monocliniques brillants ($\sigma\tau\Omega,\beta\sigma\tau\nu$, briller). Il se forme dans toute une série de réactions et c'est une des combinaisons aromatiques les plus anciennement connues (Laurent 1844). On l'obtient: 1. par action de la chaleur sur le sulfure et le disulfure de benzyle (B. 36, 538); 2. en chauffant la thiobenzaldéhyde polymère (p. 285) à 150° ou par distillation de la trithiobenzaldéhyde en présence de cuivre (B. 25, 600); 3. par action de Na sur la benzaldéhyde ou le chlorure de benzylidène; 4. par condensation de la benzaldéhyde avec l'acide phénylacétique, au lieu de l'acide phénylcinnamique prévu (J. pr. Ch. [2] 61, 169). Le stilbène et ses homologues se préparent 5. à l'aide des synthèses organomagnésiennes: par condensation du chlorure de benzylmagnésium avec les aldéhydes ou les cétones aromatiques et déshydratation des benzylarylcabinols obtenus comme produits intermédiaires (B. 37, 453, 1447); 6. en chauffant le cyanure d'isonitrobenzyle C₆H₅C(:NOOH)CN avec la soude caustique à haute température; il se forme tout d'abord dans cette réaction du phénylisonitrométhane (p. 271) qui se transforme en stilbène par élimination de nitrite de sodium (B. 38, 502). 7. par action de la chaleur sur la benzylidène-azine C₆H₅CH:N.N:CHC₆H₅ (p. 285) et le phényldiazométhane C₆H₅CHN₂ (p. 275) avec départ d'azote. 8. Les dérivés chlorés de l'*as*-diphényléthane tels que (C₆H₅)₂CH.CH₂Cl (p. 647), (C₆H₅)₂CH.CCl₃, subissent sous l'action de la chaleur ou sous l'influence de la poudre de zinc une transposition qui les transforme en stilbènes (B. 7, 1409; J. pr. Ch. [2] 47, 44; B. 34, 415); 9. le stilbène prend encore naissance par action de Cu, de KSH (B. 24, 1776) ou de KCN (B. 41, 1219) sur les dérivés dihalogénés du stilbène; enfin 10. par un mode de formation particulièrement intéressant: distillation des éthers phényliques des acides fumarique ou cinnamique (B. 18, 1945):



Comp. également dédoublement de la chlorobenzylidésoxybenzoïne (p. 673) en chlorure de benzyle et stilbène.

Le stilbène, composé non saturé, peut exister sous une deuxième forme

isomère, l'**isostilbène**. L'isostilbène est liquide, E.₁₂ 143°, et possède une odeur agréable de fleurs. On l'obtient par hydrogénation du tolane (p. 656) et de l'isobromostilbène (p. 663) à l'aide de poudre de zinc et d'alcool (A. 342, 208), en outre par exposition à la lumière ultraviolette du stilbène ordinaire en solution benzénique (B. 42, 4871), à côté de son isomère le distilbène C₁₀H₁₀; F. 163° (B. 35, 4129). Des traces d'iode ou de brome, la distillation à pression ordinaire ou les vapeurs d'acide nitrique fumant régénèrent le stilbène stable solide. Sa formation à partir du tolane permet d'attribuer à l'isostilbène la configuration cis $\begin{array}{c} \text{HC.C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{HC.C}_6\text{H}_5 \end{array}$ et la forme trans $\begin{array}{c} \text{HC.C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \end{array}$ au stilbène ordinaire.

Chauffé avec HI, le stilbène fournit du dibenzyle; les halogènes et les hydrides se fixent sur sa liaison éthylénique avec formation de dérivés dihalogénés ou respectivement d'éthers sels halohydriques des hydrobenzoïnes (p. 657). L'acide chromique l'oxyde en benzaldéhyde et acide benzoïque. Le stilbène chauffé pendant plusieurs heures à 250° avec du soufre se transforme en *thionessal*, ou tétraphénylthiophène (v. ce nom). Chauffé au rouge, il fournit du phénanthrène (v. ce nom). Le stilbène se combine à N₂O₂ et N₂O₄ en fournissant les combinaisons C₁₁H₁₂(N₂O₂) et C₁₁H₁₂(N₂O₄): la première conduit, par action de l'acide acétique à l'ébullition et en se décomposant partiellement, à la deuxième qui doit elle-même être envisagée comme le **diphényldinitroéthane** C₆H₅CH(NO₂).CH(NO₂)C₆H₅, mod. α, F. 236° (décomp.), mod. β, F. 150-152° (comp. p. 658 et B. 34, 3536). Par action des alcalis, ce dernier dérivé perd une molécule d'acide nitreux en se transformant en **7-nitrostilbène** C₆H₅CH:C(NO₂)C₆H₅, F. 75°, que l'on obtient également par condensation du phénylnitrométhane avec la benzaldéhyde à l'aide des bases acycliques (B. 37, 4509); chauffé avec une solution de potasse caustique dans l'alcool méthylique, puis avec l'acide chlorhydrique, il fournit à côté de toute une série de produits intermédiaires la benzile-monoxime isomère C₆H₅COC(NOH)C₆H₅ (A. 355, 269).

α-Méthylstilbène C₆H₅C(CH₃):CHC₆H₅, F. 83°, E.₂₆ 183° et **α-éthylstilbène**, F. 57°, E. 296°, action de CH₃MgI et de C₂H₅MgI sur la désoxybenzoïne et de C₆H₅CH₂MgCl sur l'acétophénone (B. 37, 457, 4450; C. 1904 II, 1038).

Les stilbènes substitués dans le reste benzénique s'obtiennent à partir des chlorures de benzyle et de benzylidène substitués et par condensation des benzaldéhydes substituées avec l'acide phénylacétique (v. plus haut); c'est ainsi que le chlorure d'*o*-chlorobenzylidène conduit par action de Cu à l'***o,o'*-dichlorostilbène** (ClC₆H₃CH)₂, F. 97° et le chlorure de chloronitrobenzyle par action de la potasse alcoolique au **dichlorodinitrostilbène**, F. 294° (B. 25, 79; 26, 640).

o,p*-Dinitrostilbène** (NO₂)₂[2,4]C₆H₃:CH:CHC₆H₅, F. 140°; on l'obtient par condensation de la benzaldéhyde avec l'*o,p*-dinitrotoluène (p. 84) à l'aide de pipéridine et il conduit, par réduction partielle à l'aide de sulfure d'ammonium, à l'o*-nitro-*p*-aminostilbène**, F. 114°; le chlorure d'étain le réduit au contraire en ***o*-amino-*p*-nitrostilbène**, F. 143°, puis ultérieurement en ***o,p*-diaminostilbène**, F. 120° (B. 34, 2842). Par action de la potasse alcoolique (v. A. 305, 103) sur les chlorures d'*o*- et *p*-nitrobenzyle, il se forme deux ***o,o'*-dinitrostilbènes**, F. 126° et 196° et deux ***p,p'*-dinitrostilbènes**, F. 210-216° et 280-284°, respectivement deux à deux isomères physiques (B. 21, 2072; 23, 1959; 26, 2232), qui donnent naissance par réduction, aux diaminostilbènes correspondants. L'**acide *p*-dinitrostilbènesulfonique** s'obtient également par oxydation de l'acide *p*-nitrotoluènesulfonique à l'aide des hypochlorites alcalins; il se forme tout d'abord dans cette réaction de l'acide *o,o'*-dinitrobenzyle-disulfonique qui s'oxyde ultérieurement en acide *p*-nitrobenzaldéhyde-

o-sulfonique (C. 1898 II, 94 ; C. 1900 I, 1085). L'o,o'-diaminostilbène, F. (cis) 123° et (trans) 168°, fournit de l'indol avec un bon rendement par action de la chaleur sur un mélange équimoléculaire de la base et de son chlorhydrate avec élimination d'aniline (B. 28, 1411; comp. par contre o₂-diaminodibenzyle p. 653). L'acide disulfonique correspondant au p₂-diaminostilbène, F. 227°, fournit par diazotation et copulation avec le phénol un dérivé tétrazoïque, le jaune brillant, dont le dérivé monoéthylé

$$\begin{array}{c} \text{CHC}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{CHC}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$$

constitue le colorant substantif connu sous le nom de *chrysophénine* (B. 27, 3357). Autres matières colorantes, v. B. 22, R. 311 (comp. également colorants benzidiniques, p. 595). Réduction électrolytique des nitrostilbènes en azoxy- et azostilbènes cycliques, v. C. 1903 I, 1414.

o-Oxystilbène, F. 147° (B. 42, 825). p-Oxystilbène, F. 189°, v. A. 349, 107. o,o'-Dioxystilbène, F. 92°; on l'obtient, à côté d'autres produits, par action de la poudre de zinc et de l'acide acétique sur l'aldéhyde salicylique à l'ébullition (B. 24, 3175).

p₂-Dioxystilbène, F. 821°, action de la poudre de zinc ou de fer sur l'as-diphénoltrichloroéthane (HO[4]C₆H₄)₂CHCl₃, produit de condensation du phénol avec le chloral; il fournit par fixation de Br à basse température le dibromure de p₂-dioxystilbène qui possède le caractère d'un bromure de pseudophénolalcool (p. 348). L'acétate de sodium le transforme par élimination de 2HBr en stilbènequinone O:C₆H₄:CH:CH:C₆H₄:O, aiguilles rouge clair que l'on obtient d'autre part directement par oxydation du p₂-dioxystilbène à l'aide de PbO₂ ou FeCl₃ et qui se comporte au point de vue de ses propriétés chimiques comme les méthylènequinones simples (A. 335, 157; B. 39, 3490). A plus haute température, le chlore et le brome agissent également comme agents de substitution en donnant naissance aux dichlorure et dibromure de tétrachloro- et tétrabromo-p₂-dioxystilbène qui, par action des alcalis, se transforment en tétrabromo- et tétrachlorostilbènequinones O:(C₆Cl₂H₂):CH:CH:(C₆Cl₂H₂):O, composés peu solubles doués d'une apparence analogue à celle du phosphore amorphe (A. 325, 19).

3,4-Méthylènedioxystilbène CH₂O₂C₆H₃CH:CHC₆H₅, F. 96°, condensation du pipéronal (p. 337) avec le chlorure de benzylmagnésium (B. 37, 1431).

Tolane, diphénylacétylène C₆H₅C:CC₆H₅, F. 60°; on l'obtient par action de la potasse alcoolique à l'ébullition sur le dibromure de stilbène et d'autre part, à côté d'oxyde d'éthyle et de diphénylvinyne (p. 648), par action de l'éthylate de sodium sur le s-diphénylchloroéthylène (C₆H₅)₂C:CHCl.

Cette dernière méthode peut plus facilement être utilisée dans le cas des tolanes substitués: les diméthyltolane, F. 136°, diméthoxytolane, F. 145°, prennent naissance à partir des ditolyl- et dianisylchloroéthylène (A. 279, 324). o,o'-Dichlorotolane, F. 89°, à partir du dichlorure d'o,o'-dichlorostilbène. Tétrachloro-p-dioxytolane, F. 226°, v. A. 338, 236.

Les tolanes fixent 2 et 4 atomes d'halogènes en fournissant des di- et tétrachlorures de tolane (p. 663); par action du mélange acide acétique-acide sulfurique, ils fixent les éléments de l'eau en se transformant en désoxybenzoïnes (v. plus loin). L'acide nitreux gazeux réagit sur le tolane en fournissant l'α- et le β-diphényldinitroéthylène C₆H₅C(NO₂):C(NO₂)C₆H₅, F. 186-187° et 105-107° (B. 34, 619). p₂-Diaminotolane, F. 235° et produits de transformation, v. A. 325, 67.

1. Dérivés alcooliques et cétoniques du dibenzyle.

| | | | | |
|----------------------|-----------------|----------------|--------------|------------|
| C_6H_5CHOH | C_6H_5CO | C_6H_5CHOH | C_6H_5CO | C_6H_5CO |
| $C_6H_5CH_2$ | $C_6H_5CH_2$ | C_6H_5CHOH | C_6H_5CHOH | C_6H_5CO |
| Hydrate de stilbène. | Désoxybenzoïne. | Hydrobenzoïne. | Benzoïne. | Benzile. |

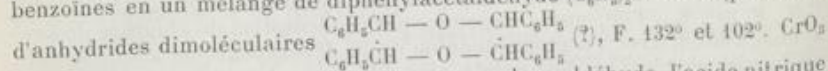
Hydrate de stilbène, *benzylphénylcarbinol* $C_6H_5CH(OH)CH_2C_6H_5$, F. 67°; on l'obtient par réduction de la désoxybenzoïne à l'aide d'amalgame de sodium ou par condensation du chlorure de benzylmagnésium avec la benzaldéhyde. D'une manière analogue, le **benzylphénylméthylcarbinol** $C_6H_5C(OH)(CH_3)CH_2C_6H_5$, F. 51°, E. 175°, prend naissance par condensation du chlorure de benzylmagnésium avec l'acétophénone ou de la désoxybenzoïne avec CH_3MgI ; ce dernier carbinol se déshydrate plus difficilement que le premier (B. 37, 456, 1450).

Désoxybenzoïne, *benzylphénylactone* $C_6H_5CH_2COC_6H_5$, F. 60°, E. 314°. On l'obtient par distillation d'un mélange des sels de Ca des acides α -toluïque et benzoïque, par condensation du chlorure d'acide α -toluïque (phénylactique) avec le benzène en présence d' $AlCl_3$, par réduction de la benzoïne à l'aide de zinc et d'acide chlorhydrique (B. 21, 1296; 35, 912), de chlorobenzile et de benzile (B. 26, R. 585; A. 319, 163) à l'aide de zinc et d'acide chlorhydrique ou d'H, enfin par action de l'eau à 180-190° sur le monobromostilbène (p. 663). L'atome d'H du groupement méthylénique de la désoxybenzoïne peut être facilement substitué par Na, puis les iodures alcooliques; le deuxième atome d'H ne jouit pas de cette propriété (B. 21, 1297; 23, 2072). Méthyl-, isobutyl-, cétyldésoxybenzoïne, F. 58°, 78°, 76° (B. 25, 2237). Désoxybenzoïne-oxime, F. 98°; l'isonitrosodésoxybenzoïne qui prend naissance par action de N_2O_5 est identique à l' α -benzile-monoxime (p. 660). Hydrogénée par H, la désoxybenzoïne fournit du dibenzyle, v. également hydrate de stilbène. La désoxybenzoïne conduit par nitration à l'**o-nitrodésoxybenzoïne** $C_6H_4(NO_2)CH_2COC_6H_5$, qui fournit elle-même par réduction l' α -phénylindol

$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CH \\ \diagdown NH \end{array} CC_6H_5$. **Désoxytoluïne** $CH_3C_6H_4CH_2COC_6H_5CH_3$, **désoxyanisofne** $CH_3OC_6H_4CH_2COC_6H_5OCH_3$; elles prennent naissance à partir des tolanes correspondants (A. 279, 335, 339) (v. plus haut). Par action de $CSCl_2$ ou CS_2 ou de potasse caustique sur les désoxybenzoïnes, il se forme des *désaurines*, cristaux d'un jaune d'or éclatant, solubles en violet dans l'acide sulfurique. La constitution de ces combinaisons n'est pas encore exactement établie: la désaurine la plus simple répond peut-être à la formule $C_6H_5COC(CS)C_6H_5$ (B. 25, 1731, 2239, comp. B. 37, 1599). **Mono- et polyoxydésoxybenzoïne**, v. M. 26, 927.

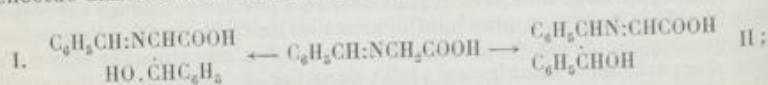
Hydrobenzoïne, *toluylenglycol* $C_6H_5CH(OH)CH(OH)C_6H_5$; elle renferme 2 atomes de carbone asymétriques et existe sous deux modifications inactives (A. 259, 100): hydrobenzoïne, F. 134° et isohydrobenzoïne, F. 119°, dont la deuxième a pu être dédoublée en deux composants actifs (v. plus loin). Ces deux modifications prennent naissance, à côté d'alcool benzylique, par réduction de benzaldéhyde à l'aide de zinc et d'acide chlorhydrique ou d'amalgame de sodium ou par réduction électrolytique (B. 29, R. 229); on les obtient, en outre, en transformant les dibromure ou dichlorure de stilbène à l'aide d'acétate ou de benzoate d'argent en éthers sels de l'hydrobenzoïne qu'il suffit ensuite de saponifier par NH_3 alcoolique. L'acétate de potassium conduit principalement à l'isohydrobenzoïne, l'oxalate d'argent à l'hydrobenzoïne. La benzoïne réduite par l'amalgame de sodium fournit un mélange d'une petite quantité d'isohy-

drobenzoïne et d'hydrobenzoïne (méthode de préparation) (A. 248, 36). L'hydrobenzoïne est peu soluble dans l'eau, cristallise en tables rhombiques et se sublime sans décomposition; son éther diacétique, F. 134°, s'obtient aussi par action du chlorure d'acétyle sur la benzaldéhyde en présence de poudre de zinc (B. 16, 636). L'isohydrobenzoïne est plus soluble dans l'eau d'où on peut la faire cristalliser en prismes hydratés, s'effleurissant rapidement à l'air; son éther diacétique est dimorphe, feuilletés, F. 118°, prismes, F. 106°. Par cristallisation dans l'éther, on a pu parvenir à dédoubler l'isohydrobenzoïne en cristaux énantiomorphes droits et gauches (E. Erlenmeyer, jun. B. 30, 1531). L'acide sulfurique ou P₂O₅ transforme les deux hydrobenzoïnes en un mélange de diphénylacétaldéhyde (C₆H₅)₂CH.CHO (p. 648) et d'anhydrides dimoléculaires



ou KMnO₄ oxydent les deux hydrobenzoïnes en benzaldéhyde, l'acide nitrique en benzoïne (R. 24, 1776). PBr₃ fournit le même dibromure de stilbène C₆H₅CHBr.CHBrC₆H₅, F. 237°, qui prend naissance par action du brome sur le stilbène et le dibenzyle. Le stilbène fixe le brome en fournissant à côté du dibromure d' α -stilbène, F. 237°, le dibromure de β -stilbène plus soluble, F. 110°, que l'on obtient, d'autre part, comme produit principal à partir de l'isostilbène et qui, sous l'influence de la chaleur, se transforme en modification α ; la potasse alcoolique saponifie l' α -dibromure en monobromostilbène liquide tandis que, dans les mêmes conditions le β -dibromure conduit à un monobromostilbène solide (p. 663) (B. 28, 2693). Par action de PCl₅ les deux hydrobenzoïnes se transforment en dichlorures d' α - et β -stilbène, F. 192° et 93°; l' α -dichlorure prend également naissance par action de Cl sur le stilbène en milieu chloroformique. Chauffée à 200°, la modification β s'isomérisse en modification α .

Diphényloxéthylamine C₆H₅CH(OH)CH(NH₂)C₆H₅, F. 163° et **isodiphényloxéthylamine**, F. 129°; on les obtient simultanément par réduction de la benzoïne-oxime, par condensation de la benzaldéhyde avec la benzylamine ou, à côté d'acide phényl- α -aminolactique (p. 419) par condensation de la benzaldéhyde avec le glycolle. On peut admettre pour expliquer cette dernière réaction que la condensation de la benzaldéhyde avec le benzylidéneglycolle s'effectue dans deux sens différents d'après le schéma suivant:



I se dédouble ultérieurement en benzaldéhyde et acide phénylaminolactique, II en acide glyoxylique et diphényloxéthylamine. Les deux diphényloxéthylamines isomères peuvent être séparées par l'intermédiaire de leurs dérivés benzylidéniques. L'acide nitreux les transforme toutes deux en isohydrobenzoïne. L'isodiphényloxéthylamine a été dédoublée en deux composants optiquement actifs $[\alpha]_D = \pm 109,6^\circ$ (A. 307, 79; B. 32, 2377; 36, 976). Les deux bases ammonium quaternaires que l'on obtient par méthylation énergique des deux diphényloxéthylamines C₆H₅CH(OH)CH(C₆H₅)N(CH₃)₃OH, se dédoublent par action de la chaleur en triméthylamine, eau et oxyde de

diphényléthylène C₆H₅CH(O)CHC₆H₅, F. 69° et respectivement oxyde d'isodiphényléthylène, F. 42° (B. 43, 884).

Diphényléthylènediamine, stilbènediamine C₆H₅CH(NH₂)CH(NH₂)C₆H₅, F. 91°; on l'obtient par réduction de la benzile-dioxime à l'aide de Na et d'alcool; par cristallisation de son bitartrate, elle se dédouble en deux composants opti-

quement actifs (B. 23, 3167). La réduction à l'aide de poudre de zinc et d'acide acétique des diphenyldinitroéthanes (p. 655), et -éthylènes (p. 656) conduit à la tétraphényldiéthylènediamine, tétraphénylpipérazine $\text{NH}[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{NH}$ (B. 34, 627).

La réduction de l'aldéhyde salicylique à l'aide de poudre de zinc et d'acide acétique fournit le diésoanhydride d'une *o,o'*-dioxyhydrobenzoïne

$\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHC}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}$, deux modifications, F. 68° et 114° (B. 24, 3175).

Benzoïne, benzoylphénylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 134°; on l'obtient par oxydation nitrique des hydrobenzoïnes et par condensation de 2 molécules de benzaldéhyde en milieu hydroalcoolique sous l'influence du cyanure de potassium.

Cette réaction (théorie, v. B. 25, 293; 26, 60) s'applique également à d'autres aldéhydes de la série aromatique (C. 1908 II, 1689); les cétones alcools par exemple l'anisoïne $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{COC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, la cuminoïne, etc... que l'on obtient à partir de l'ansaldéhyde, de l'aldéhyde cumique (comp. également furfural, phénylglyoxal), réduisent la liqueur de Fehling en s'oxydant en benziles correspondants (p. 662).

Les *d*- et *l*-benzoïnes s'obtiennent par condensation des amides *d*- et *l*-mandéliques avec le bromure de phénylmagnésium (C. 1909 II, 2005).

L'acide chromique oxyde la benzoïne en benzaldéhyde et acide benzoïque. NO_2H l'oxyde en benzile. L'amalgame de sodium la réduit en hydrobenzoïne. le zinc et l'acide chlorhydrique en désoxybenzoïne. Par action de la potasse étendue à l'ébullition et à l'abri de l'air, la benzoïne reste inaltérée; au contact de l'air, au contraire, la plus grande partie se transforme en acide benzoïque (p. 650); les alcalis concentrés à chaud dédoublent partiellement la benzoïne en alcool benzylique et acide benzoïque; par action prolongée des alcalis, il se forme simultanément de l'hydrobenzoïne, de l'hydrate de stilbène, etc... (B. 35, 1982).

Benzoïne-hydrazone, F. 75° (J. pr. Ch. [2], 52, 124); semicarbazone, F. 206° (A. 339, 257); phénylhydrazones, F. 158° et 106° (B. 28, R. 788); α -oxime, F. 152°, β -oxime, F. 99°; l'oxydation chromique transforme l'acétyl- β -benzoïne-oxime en acétyl- γ -benzile-oxime (p. 664), ce qui fixe sa constitution (B. 38, 69). La benzoïne se laisse alcoyler facilement soit par les alcools en présence d'HCl, soit par les alcoylhalogènes en présence d' Ag_2O ; *O*-méthylbenzoïne $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{COC}_6\text{H}_5$, F. 50°, *O*-éthylbenzoïne, F. 62°; *O*-isopropylbenzoïne, F. 72-75° (B. 26, 2412; C. 1900 I, 454).

L'éther chlorhydrique de la benzoïne, le chlorure de désyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClCOC}_6\text{H}_5$, F. 68°, s'obtient en chauffant la benzoïne avec le chlorure de thionyle (B. 42, 2348); bromure de désyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCOC}_6\text{H}_5$, F. 55°, action du brome sur la désoxybenzoïne (v. plus loin); il se combine à l'aniline en fournissant la désylaniline, benzoïne-aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$, F. 99°, qui prend également naissance lorsqu'on chauffe l'aniline avec la benzoïne; la benzoïne chauffée avec le chlorhydrate d'aniline à 160° fournit, par contre, la benzoïne-anile-aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2$, F. 125°; chauffée avec l'aniline et le chlorure de zinc à haute température, elle conduit au diphenyl-

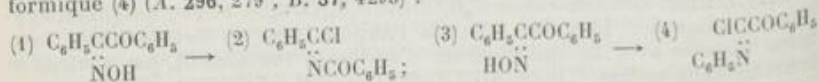
$\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ (B. 26, 1336, 2640). Benzoïne-*p*-toluidine $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_4)$ -indol $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 145°; elle se forme par condensation de la benzaldéhyde avec la benzylidénétoluidine à l'aide de cyanure de potassium (B. 29,

1736, comp. par contre p. 286, 443 et B. 31, 2699). La benzoïne se combine aux o-diamines en fournissant des dérivés de la *dihydroquinoxaline*, avec les urées et les thio-urées (A. 248, 8) en conduisant à des dérivés de la *glyoxaline*, aux nitriles, enfin, en donnant des dérivés de l'*oxazol* (v. ce nom). Produits de condensation de la benzoïne avec l'acétone, v. B. 26, 65, avec la pinacoline, v. C. 1910 II, 469, avec l'acétophénone, v. p. 672.

Benzile, dibenzoyle, diphenylglyoxal $C_6H_5COCOC_6H_5$, F. 90°, E. 347°, beaux prismes jaunes. C'est l' α -dicétone la plus facile à obtenir; on l'obtient par action de l'eau et de l'oxyde d'argent sur le bromure de stilbène à l'ébullition et d'autre part en chauffant la benzoïne avec l'acide nitrique concentré; comp. aussi isobenzile, p. 663.

L'hydrate d'hydrazine se combine au benzile en fournissant l'**hydrazibenzile** $C_6H_5C(N_2H_2)COC_6H_5$ et le **bishydrazibenzile** $C_6H_5C(N_2H_2)C(N_2H_2)C_6H_5$, qui s'oxydent en **azibenzile** $C_6H_5C(N_2)COC_6H_5$ et **bisazibenzile** $C_6H_5C(N_2)C(N_2)C_6H_5$ (B. 29, 775). L'azibenzile dissous dans les dissolvants indifférents et soumis à l'action de la chaleur se dédouble en azote et **diphénylcétène** (p. 649) (B. 42, 2346). **Benzile-monosemicarbazone**, F. 175°; elle se déshydrate par action de l'alcool à chaud en donnant naissance à la **diphényloxytriazine**; **benzile-disemicarbazone**, F. 244° (A. 339, 243). La **benzile-osazone** $(C_6H_5)_2C_2(NNH_2)_2$, F. 225°, conduit par action de la chaleur au triphénylosotriazol (A. 232, 230; B. 26, R. 198); l'action de l'iode et de l'éthylate de sodium ou de l'air sur une solution alcaline alcoolique de benzyldénéphénylhydrazone conduit à une modification isomère de la benzile-osazone, F. 208°; les dérivés de cette osazone peuvent s'obtenir par une méthode analogue; chauffée au-dessus de son point de fusion, elle se transforme d'autre part en la modification isomère possédant le point de fusion le plus élevé (B. 29, R. 863; 35, 3319; A. 305, 170; 324, 310; C. 1909 I, 739).

Le benzile se combine à une molécule d'hydroxylamine en donnant naissance à deux monoximes isomères, α -, F. 134°, γ -, F. 113°. L' α -monoxime en présence d'HCl et d'acide acétique, ou chauffée au-dessus de son point de fusion ou enfin avec de l'alcool à 100° se transforme en γ -monoxime; l' α - et la γ -benzile-monoxime se combinent à une nouvelle molécule d'hydroxylamine en conduisant respectivement à l' α - et à la γ -benziledioximes (B. 22, 340, 709); action de la phénylhydrazine, v. B. 26, 792, R. 52. Les deux monoximes se dédoublent sous l'influence de la chaleur en benzonitrile et acide benzoïque; le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique réduisent la benzile-oxime en **désylamine** $C_6H_5CH(NH_2)COC_6H_5$, F. 109° (B. 35, 2740). Les benzile-monoximes soumises à l'action de PCl_5 donnent lieu à la transposition oximique de Beckmann; l' α -monoxime (1) conduit au chlorure de benzoylbenzimidate (2) qui se dédouble facilement en benzonitrile et chlorure de benzoyle; la γ -monoxime (3), par contre, conduit au chlorure d'anilide benzoylformique (4) (A. 296, 279; B. 37, 4295):



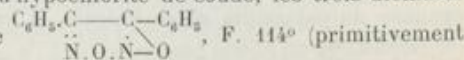
Le reste hydroxyle a donc pris dans le premier cas la place du reste phényle, dans le deuxième cas la place du reste benzoyle, ce qui a permis de fixer précisément la constitution admise précédemment pour les monoximes du benzile.

Le benzile se combine à deux molécules d'hydroxylamine en fournissant

deux dioximes, α -, F. 237°, et β -, F. 207°; une troisième dioxime, la γ -dioxime, F. 163°, s'obtient d'autre part à partir de la γ -monoxime. La plus stable de ces dioximes est la β -dioxime qui se forme facilement par transposition de deux autres isomères. Dans certaines conditions cependant, la γ -dioxime est susceptible de s'isomériser en α -dioxime (A. 274, 33).

Les anhydrides d'acides fournissent avec ces trois dioximes trois éthers différents : diacétates de benzile-dioxime, α -, F. 148°, β -, F. 124°, γ -, F. 114°; tandis que les α - et β -diacétates sont saponifiés par la soude caustique en oximes correspondantes, le γ -acétate conduit au contraire à l'anhydride

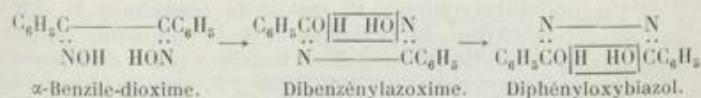
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O}$ ou *diphénylfurazane* (v. ce nom), qui prend également naissance par déshydratation des trois dioximes; par oxydation à l'aide de ferricyanure de potassium ou d'hypochlorite de soude, les trois dioximes fournissent le diphénylfuroxane



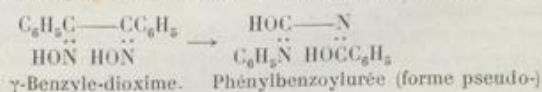
désigné sous le nom de peroxyde de diphénylglyoxime) qui, chauffé rapidement, se transforme en isocyanate de phényle, vraisemblablement à la suite d'une dissociation intermédiaire en 2 molécules d'oxyde de benzonitrile (p. 326) (B. 42, 806).

La façon dont se comportent les trois dioximes lorsqu'on leur fait subir la transposition de Beckmann fournit également un ensemble de faits conduisant à une interprétation logique de l'isomérisation précédente si l'on admet que les oxhydryles oximiques s'échangent toujours avec les groupements atomiques les plus voisins (A. 274, 4) :

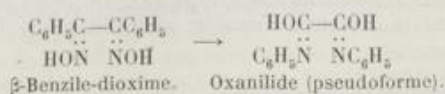
I. L' α -benzile-dioxime conduit par action de PCl_5 et migration successive de l'un, puis de l'autre hydroxyle, à des chlorures susceptibles de se transformer en anhydrides correspondants : la *dibenzénylazoxime* (v. ce nom) et le *diphényloxybiazol* (v. ce nom) dont le schéma suivant, pour être plus explicite, représente les hydrates :



II. La γ -benzile-dioxime conduit dans une première phase de la réaction à la *dibenzénylazoxime* et par double migration à la *phénylbenzoylurée* :



III. La β -dioxime enfin conduit directement par une double migration à l'*oxanilide* :



Par contre, la facile transformation du γ -diacétate en furazane que l'on pouvait plutôt attendre de l' α -diacétate, ne concorde pas avec la configuration précédente des dioximes.

L'analogie que présentent les benzile-dioximes avec les osazones de l'éther dioxosuccinique (v. p. 473 et t. I) est remarquable. Ces dernières en effet exis-

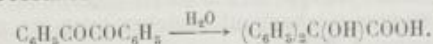
lent également sous trois formes isomères, l'une stable, les deux autres labiles de telle sorte que l'on est conduit à attribuer dans ces deux cas des causes semblables à ces phénomènes d'isomérisation (B. 28, 64).

Le benzile chauffé avec l'aniline à 200° donne naissance au benzile-monoanile $C_6H_5CO.C(NC_6H_5)C_6H_5$, F. 106°, et en présence de P_2O_5 au benzile-dianile $C_6H_5C(NC_6H_5)C(NC_6H_5)C_6H_5$, F. 142° (B. 25, 2600; 26, R. 700).

Le benzile à titre d'o-dicétone se montre particulièrement apte à la formation de noyaux hétérocycliques. Il fournit avec l'éthylènediamine un dérivé de la dihydropyrazine, avec les orthodiamines des quinoxalines, avec l'o-aminodiphénylamine une base stilbazonium (v. ce nom), avec les urées et thio-urées des uréines et des diuréines, avec la semicarbazide enfin l'oxydiphényltriazine, etc... L'acide iodhydrique réduit le dibenzile en désoxybenzoïne, l'acide chromique l'oxyde en acide benzoïque. Lorsqu'on l'abandonne au contact du cyanure de potassium et de l'alcool, il se dédouble en acide benzoïque et benzaldéhyde.

Condensation du benzile avec l'acétone, l'éther malonique, l'éther acétylacétique, l'éther lévulique, etc... (v. p. 19 et B. 28, R. 465; 29, R. 645, 865; C. 1897 I, 596; 1903 I, 877; 1905 II, 243).

La transposition du benzile en acide benzilique (p. 650) par fusion avec KOH ou action d'une solution alcoolique de potasse à l'ébullition est particulièrement intéressante :



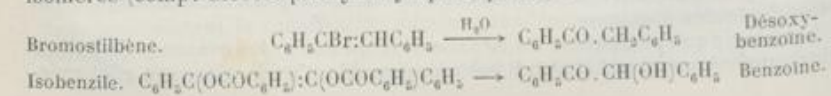
Le benzile traité par le pentachlorure de phosphore conduit au dichlorure de benzile $C_6H_5COCCL_2C_6H_5$, F. 61°, puis au tétrachlorure de tolane $C_6H_5CCl_2CCl_2C_6H_5$, F. 163°; ce dernier chlorure peut également s'obtenir par voie synthétique en chauffant le phénylchloroforme avec du cuivre; l'acide acétique ou l'acide sulfurique à chaud le transforment en benzile.

On obtient l'anisile $(CH_3O.C_6H_4CO)_2$, F. 133° et le cuminile $(C_6H_7.C_6H_4CO)_2$, F. 84°, par oxydation nitrique de l'anisoïne et de la cuminoïne (p. 659) par une méthode analogue à celle qui conduit au benzile à partir de la benzoïne; l'anisile et un hexaméthoxybenzile $[(CH_3O)_3C_6H_2CO]_2$, F. 189°, se forment également par action des réducteurs alcalins sur l'amide anisique et l'amide triméthylgallique (B. 24, R. 523). Par fusion avec la potasse caustique, ces différents benziles conduisent respectivement aux acides anisilique, cuminilique, hexaméthoxybenzilique (p. 651).

Les osazones des divers benziles substitués tels que le salicile, le cuminile, l'anisile, le pipérite prennent naissance, de la même manière que la benzile-osazone elle-même (p. 661), par action de l'oxygène atmosphérique sur les solutions alcalines alcooliques des phénylhydrazones des aldéhydes correspondants : aldéhyde salicylique, pipéronal, etc... (A. 308, 1).

P_2 -Tétraméthyldiaminobenzile $(CH_3)_2NC_6H_4.CO.COC_6H_4N(CH_3)_2$, F. 198°; on l'obtient en chauffant le chlorure d'oxalyle avec un excès de diméthylaniline (B. 42, 3487).

2. Dérivés alcooliques du stilbène. — Ces dérivés ne sont pas connus à l'état libre et par saponification de leurs éthers sels on obtient les cétones isomères (comp. alcools phénylvinyliques, p. 448) :



La benzoïne cependant réagit dans un grand nombre de cas comme un glycol non saturé répondant à la formule $C_6H_5C(OH):C(OH)C_6H_5$; c'est ainsi par exemple qu'elle fournit avec les mercaptans les éthers oxydes du dithioglycol correspondant : **dithioéthylstilbène** $C_6H_5C(SC_2H_5):C(SC_2H_5)C_6H_5$, F. 105° (B. 35, 506).

Monochlorostilbène $C_6H_5CH:CClC_6H_5$, huile, E. 320-324°; on l'obtient par action de PCl_5 sur la désoxybenzoïne ou de la potasse alcoolique sur le dichlorure de stilbène; par action de l'acide acétique à l'ébullition, il se transpose en une modification isomère, F. 54°; le chlore et le brome le transforment en **dichlorure de chlorostilbène** $C_6H_5CCl_2:CHClC_6H_5$, F. 103° et **dibromure de chlorostilbène**, F. 127° (C. 1897 I, 858); le **méthylchlorostilbène** $C_6H_5C(CH_3):CClC_6H_5$, huile et F. 118°, que l'on obtient à partir de la méthyl-désoxybenzoïne se comporte d'une manière analogue (B. 25, 2237; 29, R. 34). **Monobromostilbène**, F. 31°; on l'obtient par action d'une solution alcoolique de potasse sur le dibromure de β -stilbène (p. 658), tandis que l' α -dibromure de stilbène fournit au contraire un isobromostilbène, F. 49°, qui, sous l'action de la chaleur, se transpose d'ailleurs en bromostilbène, F. 31°. L'isobromostilbène réduit par le zinc et l'alcool conduit à l'isostilbène liquide (p. 655).

Diacétyldioxystilbène, diacétate de stilbène-glycol $C_6H_5C(OCOCH_3):C(OCOCH_3)C_6H_5$, modification α , F. 153°, modification β , F. 110°; on l'obtient en réduisant le benzile en solution dans l'anhydride acétique et l'acide sulfurique, par le zinc en poudre (A. 306, 142).

Isobenzile, dibenzoate de stilbène-glycol $C_6H_5C(OCOC_6H_5):C(OCOC_6H_5)C_6H_5$, F. 156°, polymère du benzile; on l'obtient par action du sodium sur une solution éthérée de chlorure de benzoyle; par saponification alcaline, il se dédouble en acide benzoïque et benzoïne (B. 24, 1264).

Dichlorostilbène, dichlorure de tolane $C_6H_5CCl:CClC_6H_5$, deux modifications: α -, F. 143°, β -, F. 63°; toutes deux prennent naissance par fixation de chlore sur le tolane ou par réduction du tétrachlorure de tolane à l'aide de fer et d'acide acétique, enfin par action de la potasse caustique sur le dichlorure de chlorostilbène (v. plus haut); on obtient de la même manière le **chlorobromostilbène** $C_6H_5CCl:CBrC_6H_5$, F. 174°, à partir du dibromure de chlorostilbène.

Dibromostilbène, α -, F. 208°, β -, F. 64°, action du brome sur le tolane. Dérivés p_2 -dihydroxylés du dichlorostilbène et transformation de ces dérivés en **méthylènequinones** de la série du dibenzyle, v. p. 349 et J. pr. Ch. [2], 59, 228; A. 325, 67.

3. Acides monobasiques dérivés du dibenzyle. — Ces acides se divisent en: a) acides renfermant leur carboxyle dans les restes benzéniques et b) acides renfermant leur carboxyles dans la chaîne latérale: acides gras diphenylés. Au premier groupe appartiennent toute une série d'acides o-carboniques qui prennent naissance par des condensations avec l'anhydride phtalique.

a) **Acides dibenzyle-o,o'** et **p,p'**-dicarboniques $CO_2HC_6H_4:CH_2:CH_2:C_6H_4CO_2H$, F. 231° et au-dessus de 320°; on les obtient respectivement par oxydation à l'aide de persulfate de potassium des acides o- et p-toluiques (B. 37, 3215).

Acide o-désoxybenzoïne-carbonique $C_6H_5CH_2:CO:C_6H_4COOH(+H_2O)$, F. 75°; on l'obtient par action des alcalis à l'ébullition sur la lactone correspondante, ben-

zylidène-phtalide $C_6H_5CH:CC_6H_4COO$, F. 99°, qui prend elle-même naissance par condensation de l'anhydride phtalique avec l'acide phénylacétique et élimination de CO_2 . La benzylidène-phtalide est susceptible de se transposer par l'intermédiaire de son dérivé nitré en **isobenzylidène-phtalide** C_6H_5

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{COO}$, F. 91°, anhydride de l'acide β , α -désoxybenzoïnecarbonique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}.\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, F. 163°. Ce dernier acide s'obtient également par condensation de l'anhydride homophtalique (p. 396) avec le benzène en présence de AlCl_3 (B. 31, 377), ainsi que par dédoublement de la β -phénylhydrindone (p. 692) à l'aide de soude caustique. La benzylidène-phthalide donne lieu à une autre transposition sous l'influence de l'alcoolate de sodium en conduisant au sel de sodium du β -phényldicétohydrindène (p. 694) :



La benzylidène-phthalide se combine à l'hydrazine en fournissant la **benzylphthalazone** $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO} \end{array}$ qui se réduit sous l'influence de l'acide acé-

tique et du zinc en **benzylphthalimidine** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CO.NH}$, F. 137°. Ce dernier composé prend également naissance par hydrogénation de la benzylidène-phthalimidine (B. 29, 1434, 2743). Homologues de la benzylidène-phthalide, v. B. 32, 1104, etc...

L'anhydride phtalique chauffé avec l'acide homophtalique en présence d'acétate de sodium donne naissance à l'acide α , α' -désoxybenzoïnedicarbonique $\text{COOH.C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, F. 239° (B. 24, 2820).

Les acides désoxybenzoïnemono- et dicarboniques conduisent par réduction aux acides dibenzyle-mono- et dicarboniques. L'acide α -désoxybenzoïnecarbonique s'oxyde en acide α -benzilecarbonique $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, que l'on obtient sous deux modifications, l'une jaune, F. 141° et l'autre blanche, F. 125-130° (B. 23, 1344, 2079; 29, 2745; C. 1898 II, 481).

Acide α , α' -benziledicarbonique, acide diphtalylique $(\text{COHC}_6\text{H}_4\text{CO})_2$ ou $\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}$, F. 273°; il fournit par action du chlorure d'acétyle un dérivé diacétylé; les éthers acides de cet acide sont incolores comme l'acide libre lui-même, tandis que les éthers neutres sont au contraire colorés en jaune. L'acide diphtalylique s'obtient par oxydation de la chrysoquinone ou chrysocétone (v. ce nom) (A. 311, 264); on l'obtient, en outre, par réduction de l'anhydride phtalique à l'aide de zinc et d'acide acétique et oxydation consécutive, ou par oxydation du diphtalyle :

Diphtalyle $\text{OOCOC}_6\text{H}_4\text{C}:\text{CC}_6\text{H}_4\text{COO}$, F. 334° (v. ci-dessus); on l'obtient par action de la chaleur sur l'acide phtalonique (p. 436), par condensation de la phthalide (p. 380) avec l'anhydride phtalique à l'aide d'acétate de sodium, enfin par condensation de 2 molécules d'éther aldéhyde phtalique (éther phtalaldéhydique) à l'aide de cyanure de potassium (comp. formation de la benzoïne, p. 659). L'éther opianique (p. 386) donne lieu à une condensation analogue en conduisant au **tétraméthoxydiphtalyle** $\text{OOCOC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2\text{C}:\text{CC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2\text{COO}$ (B. 24, R. 820; comp. B. 26, 540).

Dithiodiphtalyle $\text{SCO.C}_6\text{H}_4\text{C}:\text{CC}_6\text{H}_4\text{COS}$, aiguilles jaune vert, F. 333°, v. B. 31, 2646.

Par condensation de 2 molécules d'acide aldéhyde phtalique avec l'ammoniac en solution dans l'alcool méthylique, il se forme de la **dihydrodiphtalyldiimide** $\text{NH.COC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CO.NH}$, F. 284° (décomp.), combinaison isomère de l'indigo blanc (comp. B. 29, 2745).

Acide hydrodiphalyllactonique $\text{HOCC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{COO}$, F. 198°; on l'obtient en chauffant l'acide homophthalique à 230° (B. 31, 376).

b) **Acide dibenzylecarbonique**, *acide α -phénylhydrocinnamique*, *acide α,β -diphénylpropionique*, *acide benzylphénylacétique* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$; il se forme par hydrogénation de l'acide phénylcinnamique et existe sous trois formes isomères, F. 95°, 89°, 82° (E. 335°) (B. 25, 2017); son nitrile prend naissance par benzoylation du cyanure de benzyle. **Acide α -phényl-o-aminohydrocinnamique**, F. 148°, réduction de l'acide α -phényl-o-nitrocinnamique (v. plus loin) (B. 28, R. 391); il se transforme facilement en lactame correspondante, le

β -phénylhydrocarbostyryle $\text{C}_6\text{H}_5\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}-\text{CO} \end{array} \right.$, F. 174°. **Acide α,β -diphénylvallérique** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$, F. 178°; son nitrile, F. 115°, s'obtient par fixation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ sur le nitrile α -phénylcinnamique (C. 1906 II, 46).

Acide stilbénecarbonique, *acide α -phénylcinnamique* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$, F. 172°; on l'obtient par condensation de la benzaldéhyde avec l'acide phénylacétique, à côté d'acide allophénylcinnamique, F. 137° (C. 1897 II, 663); lorsqu'on effectue cette condensation en l'absence d'agent de condensation, mais à plus haute température, il se forme du stilbène par élimination de CO_2 (J. pr. Ch. [2] 61, 171). **Nitrile α -phénylcinnamique**, *cyanure de benzylidènebenzyle*, F. 86°, condensation du cyanure de benzyle avec la benzaldéhyde en présence d'éthylate de sodium. L'acide phénylcinnamique fournit par hydrogénation de l'acide α -phénylhydrocinnamique, mais il ne fixe pas le brome; par action du brome sur le sel de sodium, on obtient du bromostilbène (B. 26, 639). L'acide α -phényl-o-aminocinnamique, F. 186°, produit d'hydrogénation de l'acide α -phényl-o-nitrocinnamique obtenu par condensation de l'o-nitrobenzaldéhyde avec l'acide phénylacétique, conduit par agitation de son dérivé diazoïque avec de la poudre de cuivre à l'acide β -phénanthrène-carbonique (v. ce nom) (B. 29, 496). Le nitrile de l'acide phényl-o-aminocinnamique se transpose très facilement en *α -amino- β -phénylquinoléine* (v. ce nom) de telle sorte qu'on obtient toujours cette dernière base dans les différentes synthèses au lieu du nitrile phénylaminocinnamique (B. 32, 3399).

— La lactone de l'acide phényl-o-oxycinnamique ou α -phénylcoumarine $\text{C}_6\text{H}_5\left\langle \begin{array}{l} [1]\text{CHC}:\text{C}_6\text{H}_5 \\ [2]\text{O}-\text{CO} \end{array} \right.$, F. 140°, s'obtient par condensation de l'aldéhyde salicylique avec l'acide phénylacétique (J. pr. Ch. [2], 61, 178); **cyanure d'o-, m- et p-oxybenzylidènebenzyle** $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{C}(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_5$, F. 104°, 107° et 192° (B. 37, 3163).

α -Stilbéneméthylcétone, *3,4-diphénylbuténone-2* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COCH}_3$, F. 51°, condensation de la benzaldéhyde avec la phénylacétone à l'aide d'HCl gazeux; elle ne fixe pas le brome, mais fournit par réduction à l'aide d'amalgame de sodium la *3,4-diphénylbutanone* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COCH}_3$, E. 310° (M. 22, 659).

Acide stilbénepropionique, *acide γ,δ -diphénylallylacétique* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, F. 106°, condensation de l' α -phénylglutarate de sodium avec la benzaldéhyde en présence d'anhydride acétique (B. 34, 4177).

Acide désylacétique, *acide β,β -phénylbenzoylpropionique* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$, F. 161°; on l'obtient sous forme de son éther éthylique par condensation de la désoxybenzoïne sodée avec l'éther bromacétique (A. 319, 164); il prend également naissance par condensation du chlorure-éther β -méthylique de l'acide α -phénylsuccinique avec le benzène en présence de AlCl_3 (p. 431). L'acide traité par le mélange anhydride acétique-acide sulfurique à

froid conduit à la *lactone diphényl- Δ^2 -crotonique labile* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COO}$, F. 100°, qui, sous l'influence de l'anhydride acétique ou des alcalis à l'ébullition, donne naissance à la *lactone diphényl- Δ^1 -crotonique stable*

CO.
ion
Cl₂
2) à
tre
selzyl-
ac-der-
zyl-
ide,ence
iqueduc-
sine-
l'on
125-C₆H₅e un
mme
colo-
qui-
par
te etpar
le la
enfin
alala-
sine,
e en

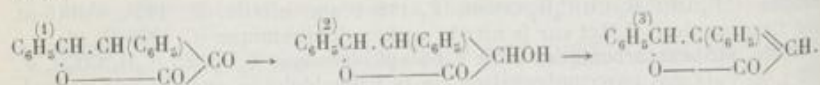
)(B.

t. 31.

niac
mide

l'in-

$C_6H_5CH_2C(C_6H_5)CHCOO$, F. 152°. Les deux lactones soumises à l'action des alcalis régénèrent l'acide désylacétique; le permanganate ou le brome oxydent le lactone diphénylerotonique stable en **acide désylène-acétique** $C_6H_5CO.C(C_6H_5)CHCOOH$, F. 139°, que l'on obtient également à partir de l'éther désylène-malonique, produit de condensation du benzyle avec l'éther malonique (A. 319, 155). L'acide désylacétique et la diphénylerotolactone stable, prennent également naissance à partir de la **diphényl- α -cétobutyrolactone** (1), produit de condensation de l'acide phénylpyruvique (p. 425) avec la benzal-déhyde qui, par réduction, fournit tout d'abord une oxylactone (2), puis par déshydratation la diphénylerotolactone (3) (B. 31, 2218; 36, 2344; A. 333, 160) :



Acide dibenzyledicarbonique, acide s-diphénylsuccinique $C_6H_5CHCOOH$; il existe

comme les acides s-dialcoylsucciniques (t. I) sous deux modifications isomères, acide α (+ 2H₂O), F. 185° (anhydre, F. 220°); on l'obtient, à côté de l'acide β , F. 229°, par condensation de 2 molécules d'éther phénylbromacétique avec KCN ou par action de l'amalgame de sodium sur l'acide stilbenedicarbonique; l'acide chlorhydrique à 200° transforme facilement l'acide α en acide β . Traités par le chlorure d'acétyle, les deux acides (l'acide α facilement, l'acide β difficilement) fournissent les anhydrides correspondants: α , F. 116°, β , F. 112° (B. 23, 117, R. 574; A. 259, 61). Les nitriles $C_6H_5CH(CN)CH(CN)C_6H_5$, α , F. 160°, β , F. 240°, prennent naissance par condensation du phénylacétonitrile avec le nitrile mandélique sous l'influence du cyanure de potassium (B. 25, 289; 26, 60) ou par fixation de CNH sur le nitrile α -phénylcinnamique (B. 37, 4067); ces deux nitriles conduisent par saponification à l'acide β .

Acide α,β -diphénylglutarique $C_6H_5CH(CO_2H)CH(C_6H_5)CH_2CO_2H$, F. 231°; son éther s'obtient par action, en présence d'éthylate de sodium, de l'éther phénylacétique sur l'éther cinnamique (B. 42, 4497; C. 1908 I, 1776).

Acide β,γ -diphényladipique $CO_2HCH_2CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)CH_2CO_2H$, deux modifications, F. 270° et 170°; son éther diméthylque, F. 175° et 73°, s'obtient à côté d'éther hydrocinnamique par réduction de l'éther cinnamique à l'aide d'amalgame d'aluminium. L'acide β,γ -diphényladipique possède une analogie marquée avec les acides truxilliques (A. 348, 16; B. 39, 4089).

Acide stilbenedicarbonique, acide diphénylmaléique: il se déshydrate dès qu'on

lente de le séparer de ses sels et de la même manière que les acides dialcoylmaléiques (t. I) en fournissant l'anhydride $C_6H_5C(CO)C(CO)C_6H_5$, F. 155°. Cet anhydride, comme l'anhydride phtalique, se condense facilement avec l'acide phénylacétique en conduisant à la **benzylidenediphénylmaléide** $C_6H_5C(CO)C(CO)C_6H_5$

qui jouit de propriétés tout à fait analogues à celles de la **benzylidène-phtalide** (p. 663) (B. 24, 3854). Les sels de l'acide diphénylmaléique prennent naissance par saponification à l'aide de potasse alcoolique du nitrile correspondant, le **dicyanostilbène** $C_6H_5C(CN)C(CN)C_6H_5$, F. 158°, que l'on obtient par condensation du phénylchloracétonitrile avec KCN ou NaOC₂H₅ ou par action de l'alcoolate de sodium et de l'iode sur le phénylacétonitrile (B. 25, 285, 1680).

Acide stilbènesuccinique, acide γ -benzylidène- γ -phénylpyruvique $C_6H_5CH:C$

$(C_6H_5)_2CH \begin{cases} COOH \\ CH_2COOH \end{cases}$; on l'obtient par condensation de la désoxybenzoïne (p. 657) avec l'éther succinique à l'aide d'alcoolate de sodium. Traité par le brome, il fournit un acide bromolactonique qui, sous l'action de la chaleur, fournit un acide lactonique non saturé $C_6H_5CH.C(C_6H_5):C(COO)CH_2COOH$ et une dilactone $C_6H_5CH.C(C_6H_5).CH(COO)CH_2COO$ (A. 308, 156).

La 4,5-diphényloctane-2,7-dione, α,β -diacétonyl-dibenzyle $C_6H_5CH.CH_2.CO.CH_2.C_6H_5$

F. 161°, E. 335-340° est également un dérivé du dibenzyle; on l'obtient par réduction de 2 molécules de benzylidène-acétone en milieu neutre ou faiblement acide. Les dicétones homologues prennent naissance par réduction des benzylidénécétones homologues (B. 29, 380, 2121; 35, 966).

C. Groupe des tri-, tétra-, penta- et hexaphényléthane.

Triphényléthane $(C_6H_5)_2CHCH_2C_6H_5$, E. 348° (B. 37, 1435); on l'obtient par réduction du triphényléthylène :

Triphényléthylène, α -phénylstilbene $(C_6H_5)_2C:CHC_6H_5$, F. 68°, E. 221°; il se forme par déshydratation du benzylidiphénylcarbinol $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2C_6H_5$, F. 89°, qui s'obtient lui-même par action du chlorure de benzylmagnésium sur la benzophénone ou par condensation de la désoxybenzoïne ou de l'éther phénylacétique respectivement avec 1 ou 2 molécules de C_6H_5MgBr (B. 37, 1429, 1435).

Triphényléthanone ou alcool triphénylvinylique $(C_6H_5)_2CHCOC_6H_5$ ou $(C_6H_5)_2C:C(OH)C_6H_5$, F. 136°; on l'obtient par condensation du benzène en présence de chlorure d'aluminium avec le chloral, les chlorures de dichlor- et trichlor-acétyle avec le chlorure de désyle ou le chlorure d'acide acétylmandélique (B. 29, R. 992; A. 296, 219; 368, 92), ou enfin en chauffant le triphényléthylène-glycol $(C_6H_5)_2C(OH)CH(OH)C_6H_5$, F. 164°, produit d'action de C_6H_5MgBr sur la benzoïne ou l'éther mandélique (B. 37, 2762), avec SO_2H_2 25 p. 100 (C. 1908 I, 830). $KMnO_4$ la dédouble en benzophénone et acide benzoïque, la potasse alcoolique en diphenylméthane et acide benzoïque. Il fournit avec le chlorhydrate d'hydroxylamine une oxime, F. 182° (C. 1906 II, 1601); avec le chlorure d'acétyle et le chlorure de benzyle, il donne, par contre, les acétate et benzoate de triphénylvinyloxy, dérivés de la forme énolique. Le brome en milieu sulfocarbonique le transforme en triphénylbromo-éthanone $(C_6H_5)_2CBrCOC_6H_5$, F. 97°; en milieu acétique, le brome est remplacé par contre par un oxhydryle et donne naissance à la triphényloxyéthanone, phénylbenzoïne $(C_6H_5)_2C(OH)COC_6H_5$, F. 84°, que l'on obtient également par oxydation nitrique de la triphényléthanone ou par condensation du benzile avec C_6H_5MgBr (B. 32, 650; 37, 2758). La triphényléthanone ou son dérivé bromé donnent naissance par réduction au triphényléthanol, benzhydrilphénylcarbinol $(C_6H_5)_2CHCH(OH)C_6H_5$, F. 87°, isomère du benzylidiphénylcarbinol (v. plus haut) (C. 1897 II, 661).

Triphénylméthyléthane, α,α,β -triphénylpropane $(C_6H_5)_2CHCH(CH_3)C_6H_5$; il constitue vraisemblablement le produit de réduction de la diphenylindone (p. 690) à l'aide du phosphore et de l'acide iodhydrique. La diphenylindone prend naissance, comme produit secondaire, par condensation du chlorure de benzophénone avec l'éther phénylacétique, condensation qui donne naissance à l'éther triphénylacrylique :

Ether triphénylacrylique $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)COOR$. L'acide correspondant, F. 213°, s'obtient également à partir de l'acide triphénylpropionique $(C_6H_5)_2CH.CH(C_6H_5)CO_2H$, F. 211°, produit de fixation de C_6H_5MgBr sur l'éther α -phénylennamique,

des
lent
O.C
ylé-
ique
ren-
(1),
zal-
par
333,

CH.

xiste

iso-
é de
ique
rbo-
de β .
acide
112°
160°
ec le
; 26.
067);

son
phé-

ifica-
côté
amal-
quée

qu'on
coyl-

iride.

ényl-
 HC_6H_5

talide

sance

nt, le

ensa-
e l'al-
0).

CH_2C

par bromuration et élimination consécutive d'HBr (C. 1905 I, 824) ou à partir de son nitrile, F. 163°, produit de condensation du chlorure de benzophénone avec le cyanure de benzyle (B. 28, 2784; 29, 2844; comp. B. 34, 1963). Par fusion de la diphenylindone avec la potasse caustique, on obtient un acide isomère de l'acide triphénylacrylique, F. 186°, qui doit vraisemblablement être l'acide α, β -diphénylvinylo-benzoïque $\text{COOH}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_6\text{H}_5$. Les deux acides chauffés avec ZnCl_2 régénèrent la diphenylindone (B. 30, 1282).

s-Tétraphényléthane $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, F. 209°, E. 379-383°; on l'obtient en chauffant la benzophénone (p. 609) ou les diphenylchloro- ou bromométhane (p. 606) avec le zinc, l'argent moléculaire ou le sodium en milieu benzénique ou en chauffant la thiobenzophénone (p. 610) avec le cuivre; il prend également naissance par hydrogénation du tétraphényléthylène à l'aide de sodium et d'alcool, par action de HI et du phosphore sur la benzopinacone ou la benzopinacoline (p. 669) ainsi que par condensation du bromure de stilbène, du tétrabromo-éthane ou du chloral avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium (B. 18, 657; 26, 1952; A. 296, 221).

as-Tétraphényléthane $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, F. 144°; on l'obtient par condensation de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ avec le triphénylchlorométhane ou du chlorure de triphénylméthylmagnésium $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CMgCl}$ ou du triphénylméthane potassé $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CK}$ avec le chlorure de benzyle (B. 41, 435).

Tétraphényléthylène $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, F. 221°; on l'obtient à côté de tétraphényléthane par action du zinc sur la benzophénone, à côté de benzopinacolines en chauffant le chlorure de benzophénone avec l'argent ou la poudre de zinc (B. 29, 1789) ou en chauffant le chlorure de benzophénone avec le diphenylméthane (B. 43, 2958). Les agents d'oxydation le dédoublent en deux molécules de benzophénone. Il se combine au chlore en solution dans le tétrachlorure de carbone en fournissant le dichlorure de tétraphényléthylène $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}\cdot\text{CCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, F. 186°, que l'on obtient également par action soit de l'argent moléculaire ou du mercure, soit de l'iodure de sodium en solution acétonique sur le chlorure de benzophénone. Il fixe deux molécules de CHCl_3 ou de CCl_4 en fournissant des produits d'addition cristallisés. Les deux atomes de chlore du dichlorure de tétraphényléthylène ne sont que peu solidement fixés sur la molécule. Sous l'action directe de la chaleur, il se dédouble en tétraphényléthylène et chlore qui agit ensuite partiellement comme substituant. Par action de l'eau à l'ébullition, il donne naissance à l' α -benzopinacoline, par action de l'alcool méthylique à la β -benzopinacoline. Lorsqu'on fait agir AlCl_3 sur sa solution benzénique, le tétraphényléthylène perd 2HCl en conduisant au 9,10-diphénylphénanthrène (B. 43, 1533, 2940). **Tétraméthylidiaminotétraphényléthylène** $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, F. 225°, réduction de la diméthylaminobenzophénone à l'aide d'étain et d' HCl . Les agents d'oxydation en milieu acide, par exemple FeCl_3 , donnent lieu à des colorations rouges intenses (B. 39, 3765).

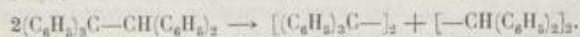
Les alcools appartenant au groupe du tétraphényléthane ne sont autres que les pinacones de la benzophénone et de ses homologues; comme les pinacones de la série acyclique, ils prennent naissance, à côté des alcools secondaires, par hydrogénation des cétones à l'aide d'hydrogène naissant.

Benzopinacone, tétraphényléthylène-glycol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, F. 187°; elle se décompose par fusion en benzophénone et benzhydrol, dédoublement qui s'effectue également sous l'influence de la potasse alcoolique à l'ébullition. On l'obtient par action du zinc et de l'acide sulfurique sur la benzophénone, par dédoublement de la benzophénone sodée (B. 25, R. 15) ou par condensation de l'oxalate de méthyle ou de l'éther benzilique avec C_6H_5 .

MgBr (C. 1903 1, 967; B. 37, 2761). La benzopinacone chauffée avec HCl concentré ou SO_2H_2 étendu à 200° se déshydrate, de la même manière que la pinacone (t. I), en conduisant par migration simultanée du groupement phényle à la β -benzopinacolone ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$, F. 179° , que l'on obtient synthétiquement d'autre part par action du chlorure de triphénylméthylmagnésium (p. 623) sur la benzaldéhyde et oxydation consécutive, ou par condensation de $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ avec le chlorure de triphénylacétyle (B. 43, 1140); sa constitution résulte, en dehors des synthèses précédentes, de la propriété qu'elle possède de se dédoubler, sous l'influence de la chaux sodée à chaud, en triphénylméthane et acide benzoïque; elle résulte aussi de sa transformation en triphénylcarbinol et acide benzoïque, sous l'influence des agents d'oxydation. La β -benzopinacolone peut également s'obtenir directement par action du chlorure d'acétyle et de la poudre de zinc sur la benzophénone à côté de l' α -benzopinacolone isomère, F. 203° , que les acides isomérisent facilement en β -benzopinacolone et qui doit vraisemblablement être envisagée

comme un oxyde de tétraphényléthylène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (B. 29, 2158; 43, 1153). La β -benzopinacolone chauffée avec le zinc-éthyle se réduit en alcool benzopinacolique ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5)_2$, F. 151° , et ce dernier, chauffé avec l'anhydride acétique, conduit, par migration inverse du groupement phényle, au tétraphényléthylène (B. 23, R. 769) (comp. formation analogue du tétraméthyléthylène à partir de l'alcool pinacolique, t. I). p.-Tétrachlorobenzopinacolone, v. C. 1907 1, 475.

Pentaphényléthane ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2$, F. 179° (dans une atmosphère de CO_2); on l'obtient par condensation du bromure de diphenylméthylmagnésium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{MgBr}$ avec le triphénylchlorométhane (B. 39, 1466) ainsi que par action du zinc sur un mélange de diphenylbromométhane et de triphénylchlorométhane en solution dans l'éther acétique (B. 43, 2945). Il est moins stable que le tétraphényléthane, composé absolument stable, et se rapproche à ce point de vue de l'hexaphényléthane facilement dissociable (v. plus loin). Chauffé à l'air libre, il se décompose en fixant de l'oxygène. Par ébullition de ses solutions dans l'anisol ou l'éther benzoïque, il se dédouble en triphénylméthyle ou en hexaphényléthane (v. plus loin), et s-tétraphényléthane (B. 43, 3541) :

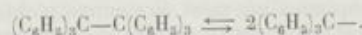


Il subit un dédoublement analogue lorsqu'on le chauffe avec HCl en solution benzénique ou lorsqu'on le traite par le chlorure de sulfuryle (B. 40, 367; 43, 2945).

Alcool pentaphényléthylique ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2$, F. 179° , condensation de la β -benzopinacolone avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ (B. 43, 1145).

Hexaphényléthane ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2$, F. vers 95° ; ce carbure particulièrement intéressant a été obtenu pour la première fois par Gomberg (1900, B. 33, 3450) par action du zinc sur une solution benzénique de triphénylchlorométhane (préparation, v. A. 372, 17). Il se distingue par une activité remarquable qui permet de le considérer comme une combinaison non saturée véritable. À l'état dissous, il absorbe énergiquement l'oxygène avec formation d'un peroxyde $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]_2\text{O}_2$, F. 185° , qui, soumis à l'action de SO_2H_2 concentré, conduit au triphénylcarbinol. D'une manière analogue, il décolore instantanément une solution d'iode en donnant naissance au triphényliodométhane (B. 35, 1824). L'hexaphényléthane forme avec le benzène, l'éther, l'éther acétique, etc... des combinaisons cristallisées facilement dissociables (B. 38, 1333, 2447). L'hexaphényléthane incolore à l'état solide fournit une solution colorée en jaune dont la coloration disparaît par agitation à l'air, avec

séparation du peroxyde précédent, mais pour reparaitre rapidement. L'hexaphényléthane existe par suite à l'état dissous sous deux modifications, l'une incolore et l'autre jaune, donnant lieu à un équilibre qui dépend à la fois du dissolvant et de la température : la modification colorée seule jouit des propriétés d'addition caractéristiques de l'hexaphényléthane (Schmidlin, *B.* 44, 2471). On admet que, du fait de la fixation des six groupements phényle non saturés sur le complexe éthanique, l'affinité qui reste disponible pour la liaison des deux atomes de carbone de l'éthane entre eux ne suffit pas à réaliser une liaison solide normale et il en résulte que l'hexaphényléthane se dédouble partiellement en solution en fournissant le triphénylméthyle coloré en jaune, radical libre non saturé et par suite extraordinairement actif :



Le triphénylméthyle constitue le premier exemple connu d'un composé ne renfermant que trois groupements atomiques monovalents directement unis à l'atome de carbone et dans lequel, par suite, le carbone joue le rôle d'un élément trivalent. L'hexaphényléthane peut donc être rapproché du peroxyde d'azote qui, incolore aux basses températures, se décompose sous l'action de la chaleur en bioxyde d'azote semimère coloré et extrêmement actif. Il est intéressant de remarquer à ce point de vue que le radical organique $(C_6H_5)_2C$ se combine aux radicaux inorganiques NO et NO₂ avec formation de triphénylnitrosométhane $(C_6H_5)_2C.NO$ et de triphénylnitrométhane $(C_6H_5)_2C.NO_2$, F. 147°, combinaisons incolores qui se dédoublent inversement sous l'action de la chaleur en leurs composants (*B.* 44, 1169).

L'acide chlorhydrique concentré isomérisé l'hexaphényléthane ou le triphénylméthyle en p-diphénylméthyltétraphénylméthane $(C_6H_5)_2CHC_6H_4C(C_6H_5)_2$ (p. 646) (*B.* 37, 4790).

On peut également obtenir l'hexaphényléthane, en dehors de la méthode précédente, par d'autres procédés : 1. condensation du chlorure de triphénylméthylmagnésium avec le triphénylchlorométhane (*B.* 41, 423); 2. électrolyse du triphénylbromométhane en solution dans l'anhydride sulfureux (*A.* 372, 14); 3. oxydation par l'hypobromite de potassium de l'hydrazotriphénylméthane $(C_6H_5)_2C.NH.NH.C(C_6H_5)_2$ (p. 623) avec formation intermédiaire du dérivé azoïque correspondant instable (*B.* 42, 3020).

À l'état solide, l'hexaphényléthane existe uniquement sous la forme monomère et ne se dédouble que très légèrement à l'état dissous en triphénylméthyle semimère (v. déterminations de poids moléculaires, *B.* 37, 2041 et *B.* 42, 3028); par contre, le tribiphénylméthyle $(C_6H_5)_2C(C_6H_4)_2$ que l'on obtient par déshalogénéation du tribiphénylchlorométhane à l'aide de poudre de cuivre, est coloré en violet noir à l'état solide et, comme le montrent les déterminations de poids moléculaire, n'existe à l'état dissous que sous forme de radical libre. D'autre part, le carbure que l'on obtient à partir du diphenylène-

biphénylchlorométhane $\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} \begin{matrix} \rangle \\ \rangle \\ \rangle \\ \rangle \end{matrix} CCl(C_6H_4C_6H_5)$, composé possédant une consti-

tution tout à fait analogue, est également incolore en solution, ne fixe ni l'oxygène ni les halogènes et doit être considéré, par suite, comme le bis-

bidiphénylène-bisbiphényl-éthane $\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} - C - \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$ exclusivement

non dissocié. Entre ces deux extrêmes, il existe toute une série de carbures obtenus par des procédés analogues : le bisdiphénylènebiphényl-éthane, le tétraphénylbisbiphényl-éthane et le diphenyltétrabiphényl-éthane qui se

comportent comme des termes moyens et se décomposent plus ou moins à l'état dissous en triarylméthyles semimères (Schlenk, A. 372, 1; B. 43, 1753).

Acide tétraphényléthanedicarbonique, acide tétraphénylsuccinique

(C_6H_5)₂C.COOH F. 261° (décomp.); son éther éthylique, F. 89°, s'obtient par action d'argent métallique sur l'éther diphénylchloracétique (B. 22, 1538); son nitrile, F. 215°, prend naissance par action de l'iode et du sodium sur le nitrile diphénylacétique.

Par action de HI à l'ébullition en présence de P sur l'acide o-benzoylbenzoïque (p. 616), on obtient la dilactone d'un **acide benzopinacone o₂-dicarbo-**

bonique $\overline{OCOC_6H_4C(C_6H_5)_2C(C_6H_5)_2C_6H_4COO}$, F. 265° (B. 29, R. 498).

D. Groupe de l' ω,ω -diphénylpropane. — Dibenzylméthane, α,γ -diphénylpropane $C_6H_5CH_2CH_2CH_2C_6H_5$, E. 290-300°, réduction de la dibenzylcétone (v. plus loin) à l'aide d'HI.

α,γ -Diphénylpropylène $C_6H_5CH_2CH:CHC_6H_5$, E. 179°, huile à odeur de jacinthe; on l'obtient par déshydratation de l'alcool α,γ -diphénylpropylique, E. 193°, à l'aide d'acide oxalique anhydre ou en chauffant l'acide β -bromodiphénylacétique avec une solution étendue de carbonate de soude (B. 39, 3046).

Tétraphényllallène (C_6H_5)₂C:C:C(C₆H₅)₂ (?), F. 164°, distillation sèche du diphénylacétate de baryum (B. 39, 1024).

Dibenzylcétone $C_6H_5CH_2COCH_2C_6H_5$, F. 40°, E. 330° (B. 24, R. 946; A. 308, 175). Distillation du phénylacétate de calcium ou de baryum (B. 37, 1428). Dans chacun des deux groupements CH_2 de la cétone, un atome d'H peut être substitué par le sodium, puis par un radical alcoolique (C. 1900 II, 476). La dibenzylcétone se condense avec l'éther oxalique en présence d'éthylate de sodium en fournissant un dérivé du *tricyclopentane* (*cyclopentanetrione*), l'oxalyldibenzylcétone (v. p. 5, 20); elle se combine également à la benzylidène-aniline en fournissant un composé susceptible d'exister sous plusieurs modifications (C. 1899 II, 664). Par action de PCl_5 , elle donne naissance au 1,3-diphényl-2-chloropropylène $C_6H_5CH_2CCl:CHC_6H_5$, E. 181°, par action de l'acide nitreux, elle fournit la diisonitrosodibenzylcétone $C_6H_5C(NO)COC(NO)C_6H_5$, F. 133° (B. 37, 1134). Par réduction à l'aide de sodium, la dibenzylcétone fournit le **dibenzylcarbinol** ($C_6H_5CH_2$)₂CHOH, E. 327°; elle se combine, d'autre part, au phénol en fournissant le **dibenzylidiphénolméthane** ($C_6H_5CH_2$)₂C(C₆H₄OH)₂ (B. 25, 1271). **Dibenzylphénylcarbinol** ($C_6H_5CH_2$)₂C(OH)C₆H₅, E. 87° et **tribenzylcarbinol** ($C_6H_5CH_2$)₃C(OH), F. 115°; on les obtient respectivement par condensation des éthers benzoïque et phénylacétique avec deux molécules de $C_6H_5CH_2MgCl$ (B. 37, 1456).

Benzylacétophénone $C_6H_5CH_2CH_2COC_6H_5$, F. 73°, isomère de la dibenzylcétone; on l'obtient par réduction de la benzylidène-acétophénone :

Benzylidène-acétophénone, chalkone (B. 32, 1923) $C_6H_5CH:CHCOC_6H_5$, F. 58°, E. 346°; on l'obtient par condensation de la benzaldéhyde avec l'acétophénone à l'aide d'éthylate de sodium; réduite par le zinc et l'acide acétique, elle conduit à la benzylacétophénone (v. ci-dessus). La benzylidène-acétophénone fournit deux oximes stéréoisomères, F. 75° et 116° dont la dernière conduit par la transposition de Beckmann à l'anilide cinnamique (A. 351, 172). Elle fixe l'acide chlorhydrique en fournissant la **chlorobenzylacétophénone** $C_6H_5CHClCH_2COC_6H_5$, le brome en donnant un **dibromure** $C_6H_5CHBrCHBrCOC_6H_5$, F. 157°, qui, par action de la potasse alcoolique, conduit au **dibenzylméthane** (p. 674) et par action de l'acétate de potassium en premier lieu à la **monobromobenzylidène-acétophénone** $C_6H_5CBr:CHCOC_6H_5$, F. 44° (A. 308,

219). Par action des vapeurs nitreuses sur la benzylidène-acétophénone, il se forme divers produits parmi lesquels le dinitruré ($C_{15}H_{12}O$) N_2O_4 mérite une mention spéciale; traité par la soude étendue, il donne, en effet, naissance à la **benzylidènenitroacétophénone** $C_6H_5CH:C(NO_2)COC_6H_5$, F. 90°; par réduction de ce dernier composé à l'aide de $SnCl_2$ et de l'acide chlorhydrique en solution dans l'alcool méthylique on obtient la **benzylisonitrosoacétophénone** $C_6H_5CH_2C(NO)COC_6H_5$, F. 126°, oxime du *diphényldicétopropane* isomère du dibenzoylméthane (B. 36, 3015; A. 340, 63).

p-Dichlorobenzylidène-acétophénone, F. 157°; elle fournit par action de PCl_5 en milieu benzénique un chlorure cétonique $ClC_6H_4CH:CH.CCl_2C_6H_4Cl$, F. 55°, dans lequel l'un des deux atomes de chlore médians possède une mobilité spéciale et peut être facilement substitué, sous l'influence de l'oxyde d'argent humide ou de l'alcool méthylique, par un groupement hydroxyle ou méthoxyle. Ces combinaisons se dissolvent dans SO_2H_2 concentré en donnant des solutions fortement colorées (B. 42, 1804) (comp. dibenzylidène-acétone, p. 682).

o-, m-, p-Oxybenzylidène-acétophénone $HOC_6H_4CH:CHCOC_6H_5$, F. 154° (décomp.), F. 160°, F. 183°, condensation des oxybenzaldéhydes correspondantes avec l'acétophénone. Les **benzylidène-o-, m-, p-oxyacétophénones** isomères, F. 89°, 126°, 173°, prennent naissance par condensation de la benzaldéhyde avec les oxyacétophénones. Coloration des isomères, v. B. 32, 1921. Un certain nombre de polyoxybenzylidène-acétophénones existent à l'état naturel sous forme de glucosides: **butéine** $(HO)_2[3,4]C_6H_3CH:CH.COC_6H_5[2',4'](OH)_2$, aiguilles jaune orangé, F. 214°, glucoside contenu dans *Butea frondosa*; la potasse caustique à l'ébullition la dédouble en acide protocatéchique et résacétophénone (C. 1904 II, 451). **Naringénine** $HO[4]C_6H_4CH:CH.COC_6H_5[2',4',6'](OH)_2$, F. 248° et **hespérétine** $(HO)[3](CH_2O)[4]C_6H_3CH:CH.COC_6H_5[2',4',6'](OH)_2$, F. 224°; on les obtient par dédoublement des glucosides *naringine* et *hespéridine* (v. ce nom) à l'aide des acides étendus. Sous l'influence de la potasse caustique à l'ébullition, elles fournissent la phloroglucine et respectivement de l'acide p-coumarique ou de l'acide isoférulique (p. 465). **Homoériodictyol** $HO[4](CH_2O)[3]C_6H_3CH:CH.COC_6H_5[2',4',6'](OH)_2$, F. 223°, isomère de l'hespérétine; on l'extrait à côté de l'**ériodictyol** $(HO)_2[3,4]C_6H_3CH:CH.COC_6H_5[2',4',6'](OH)_2$, F. 267°, des feuilles d'*Eriodictyon californicum* (C. 1911 I, 450). Sous l'influence des acides minéraux à l'ébullition, les benzylidène-o-oxyacétophénones se transposent en **flavanones** isomères $C_6H_4 \begin{matrix} O-CH.C_6H_5 \\ | \\ CO-CH_2 \end{matrix}$, réaction qui a pu être utilisée à la

synthèse d'un grand nombre de matières colorantes végétales appartenant à ce groupe; comp. quercétrine, fusétine, lutéoline, etc. Le dibromure de l'acétyl-o-oxybenzylidène-acétophénone se transforme, sous l'action de la potasse alcoolique, en **benzoylcoumarone** (v. ce nom) $C_6H_4 \begin{matrix} O \\ | \\ CH= \end{matrix} CCOC_6H_5$. L'o-

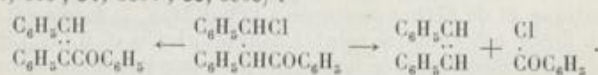
oxybenzylidène-acétophénone donne naissance par réduction à l'alcool α -**phényl- γ -(o-oxyphényl)-propylique**, o-oxyphényléthylphényl-carbinol $HOC_6H_5CH_2CH_2CH(OH)C_6H_5$, F. 97°, qui, sous l'influence d'HCl en solution dans l'alcool méthylique, se condense en un éther oxyde cyclique $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \\ O-CHC_6H_5 \end{matrix}$ (B. 29, 244, 375).

o-Oxystyryldiphénylcarbinol $HO[2]C_6H_4CH:CHC(OH)(C_6H_5)_2$, F. 164-166°, condensation de 2 molécules de C_6H_5MgBr avec la coumarine (p. 463) (C. 1903 I, 1179; B. 37, 496).

Deux molécules d'acétophénone se condensent sous l'action directe de la cha-

leur ou sous l'influence du zinc-éthyle ou du chlorure de zinc en fournissant par élimination d'une molécule d'eau un homologue de la benzylidène-acétophénone, la **dypnone** $C_6H_5C(CH_3):CHCOC_6H_5$, E. 225°, qui possède avec l'acétophénone les mêmes relations que l'oxyde de mésityle avec l'acétone (B. 27, R. 339); sous l'influence de la chaleur, la dypnone se décompose avec formation de carbures non saturés, diphénylfurfurane (v. ce nom) et triphénylbenzène (p. 603) (C. 1899 II, 96). La dypnone se combine à la longue à l'hydroxylamine en solution alcoolique en fournissant la **dypnone-hydroxylamine** $C_6H_5C(CH_3)(NHOH).CH_2COC_6H_5$, F. 110°, tandis que, dans d'autres conditions, elle donne naissance à deux **dypnone-oximes** $C_6H_5C(CH_3):CHC(NO)C_6H_5$, F. 78° et 134°, dont la deuxième est susceptible de conduire par la transposition de Beckmann à l'anilide de l'acide β -méthylcinnamique (p. 459) (B. 37, 730).

La benzaldéhyde se condense avec la désoxybenzoïne (p. 637) aussi facilement qu'avec l'acétophénone sous l'influence des alcalis en donnant naissance à la **benzylidenedésoxybenzoïne** $C_6H_5CH:C(C_6H_5)COC_6H_5$, F. 101°; ce dernier composé s'obtient également, à côté de l'**isobenzylidenedésoxybenzoïne**, F. 89°, par distillation de la benzamarone (p. 683); l'isobenzylidenedésoxybenzoïne se transpose facilement en son isomère à point de fusion plus élevé et prend en outre naissance, à côté de **chlorobenzylidenedésoxybenzoïne**, F. 172°, par condensation de la benzaldéhyde avec la désoxybenzoïne à l'aide d'HCl. La chlorobenzylidenedésoxybenzoïne elle-même se transforme facilement par action des alcalis en benzylidenedésoxybenzoïne, F. 101°, tandis qu'elle se dédouble, d'autre part, par distillation, en stilbène et chlorure de benzoyle (B. 26, 447, 818; 34, 3897; 35, 3965):



La benzylidenedésoxybenzoïne conduit par réduction à la **benzylidédésoxybenzoïne** $C_6H_5CH_2.CH(C_6H_5)COC_6H_5$, F. 120°, que l'on peut également préparer directement par benzylolation de la désoxybenzoïne.

β,β -**Diphénylpropiophénone** $C_6H_5COCH_2.CH(C_6H_5)_2$, F. 96°, fixation d'une molécule de bromure de phénylmagnésium sur la benzylidène-acétophénone (C. 1904 II, 445). On obtient de la même manière, par condensation de C_6H_5MgBr avec la benzylidenedésoxybenzoïne (v. plus haut) en milieu étheré l' α,β,β -triphénylpropiophénone:

α,β,β -**Triphénylpropiophénone** $C_6H_5COCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)_2$, F. 182°, condensation de C_6H_5MgBr avec la benzylidenedésoxybenzoïne en milieu étheré ou avec l'éther α -phénylcinnamique. Lorsqu'on opère en solution dans l'éther de pétrole, on obtient comme produit de fixation le **tétraphénylpropénol** $C_6H_5C(OH):C(C_6H_5)CH(C_6H_5)_2$ qui fond à 95-100° en se transposant en triphénylpropiophénone. Il absorbe énergiquement l'oxygène en donnant naissance à un peroxyde, F. 127°, qui, sous l'action de la chaleur, se décompose en diphényl-acétophénone et acide benzoïque (C. 1906 II, 1039).

Benzoyldibenzylméthane, *dibenzylacétophénone* $C_6H_5COCH(CH_2C_6H_5)_2$, F. 78°; on l'obtient en chauffant l'acétophénone avec le chlorure de benzyle en présence de potasse caustique à 160-170° (A. 310, 322).

L'acide aldéhyde *o*-phtalique condensé avec l'acétophénone donne naissance à la **phénacylphtalide** $C_6H_5 \begin{matrix} \diagup CHCH_2COC_6H_5 \\ \diagdown COO \end{matrix}$, F. 182° (1898 II, 980).

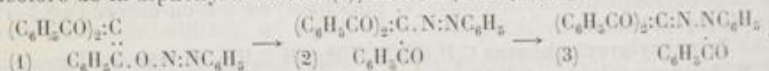
Benzoylphénylacétylène $C_6H_5COC:CC_6H_5$, F. 50°, condensation du phénylacétylène sodé (p. 442) avec le chlorure de benzoyle en milieu étheré; les alcalis le dédoublent en acétophénone et acide benzoïque, l'acide sulfurique concentré

le transforme en dibenzoylméthane (A. 308, 276; C. 1900 I, 1290). **Phénylacétylène-phénylcarbinol** $C_6H_5C:C.CH(OH)C_6H_5$, E.₂₀ 221°, condensation du phénylacétylène sodé avec la benzaldéhyde (C. 1902 I, 629).

Dibenzoylméthane $C_6H_5CO.CH_2.COC_6H_5$ ou $C_6H_5C(OH):CHCOC_6H_5$ (Proc. Chem. Soc., 20, 48), F. 81°; on l'obtient par action de l'eau à l'ébullition sur l'éther dibenzoylacétique (v. plus loin), par condensation de l'éther benzoïque avec l'acétophénone, ou par transposition sous l'action du sodium en milieu benzénique à l'ébullition de l'O-benzoate-d'acétophénone $C_6H_5C(OCOC_6H_5):CH_2$, composé obtenu en chauffant l'acétophénone avec le chlorure de benzoyle (B. 36, 3674). Le dibenzoylméthane est soluble dans les alcalis, fournit un sel de Cu difficilement soluble, un sel de fer rouge et est facilement attaqué par $KMnO_4$. Traité par le chlorure de benzoyle et la pyridine, il fournit un O-benzoate $C_6H_5C(OCOC_6H_5):CHCOC_6H_5$, F. 109° (B. 36, 3679). Par action de l'acide nitreux, il donne naissance, à côté d'autres composés, à un dérivé isonitrosé $(C_6H_5CO)_2C:NOH$ à partir duquel on peut obtenir la tricétone correspondante :

Diphényltricétone $C_6H_5COCOCOC_6H_5$, cristaux jaunes, F. 67°, E.₁₇₅ 289°. Elle se combine à l'eau en donnant un hydrate incolore, F. 89° (B. 23, 3378; 39, 1488).

Dibenzoylacétylméthane, *dibenzoylacétone*; elle existe sous deux formes dont l'une doit être considérée comme la forme dicétohydroxylée $(C_6H_5CO)_2C:C(OH)CH_2$ (α -, F. 80°), l'autre comme la forme tricétonique $(C_6H_5CO)_2CH.COCH_3$ (β -, F. 107-110°). On l'obtient en condensant la benzoylacétone avec le chlorure de benzoyle à l'aide de carbonate de soude. Le dibenzoylméthane conduit de la même manière au **tribenzoylméthane** $(C_6H_5CO)_3CH$, F. 225°; par action de la potasse caustique et de l'éther acétique à l'ébullition, la forme cétonique se transpose en forme cétonolique soluble dans les alcalis $(C_6H_5CO)_2C:C(OH)C_6H_5$ (A. 291, 25). Sous cette dernière forme, le tribenzoylméthane se combine à 1 molécule de chlorure de diazobenzène en fournissant un dérivé oxydiazolique coloré en jaune (1), F. 125°, qui se dédouble inversement avec une grande facilité sous l'influence des acides minéraux. Sous l'influence de la chaleur, ce diazolique fournit d'autre part le dérivé C-azoïque (2) correspondant coloré en rouge, stable vis-à-vis des acides, F. 164° et se transpose, d'autre part, par migration d'un des groupements phényle, en benzoylphénylhydrazone incolore de la diphényltricétone (3), F. 203° (B. 41, 4012) :



Cette réaction correspond à la transposition des dérivés azoïques acycliques-cycliques en arylhydrazones (p. 174) et constitue la réaction inverse de la transformation des quinone-acylphénylhydrazones en dérivés oxyazoïques O-acidylés (p. 229).

Acides monobasiques. — **Acide dibenzylacétique** $(C_6H_5CH_2)_2CHCOOH$, F. 87°, on l'obtient par hydrogénation à l'aide d'amalgame de sodium de l'acide α -benzylcinnamique $C_6H_5CH:C(CH_2C_6H_5)COOH$, F. 139°, produit de condensation de la benzaldéhyde avec l'acide hydrocinnamique (J. pr. Ch. [2], 62, 545) et à partir de l'acide dibenzylmalonique $(C_6H_5CH_2)_2C(COOH)_2$, dont l'éther prend naissance par benzylation de l'éther malonique. L'acide o,o-dinitrodibenzylacétique $C_6H_5\left\langle \begin{array}{c} CH_2-CH-CH_2 \\ | \quad | \quad | \\ NO_2 \quad CO_2H \quad O_2N \end{array} \right\rangle C_6H_5$, que l'on prépare par un procédé analogue se condense par réduction à l'aide de poudre de zinc en tétrahydronaphtoline (v. ce nom) (B. 27, 2248; 29, 636; comp. C. 1903 I, 628). — **Dibenzylmalonitrile** $(C_6H_5CH_2)_2C(CN)_2$, F. 130°, E. 360°; on l'obtient à partir de l'amide-nitrile.

composé qui prend lui-même naissance à partir de la cyanacétamide. Par réduction à l'aide de sodium et d'alcool, le nitrile perd un groupement CN en conduisant à la dibenzyléthylamine ($C_6H_5CH_2)_2CHCH_2NH_2$, chlorhydrate, F. 490° (B. 29, R. 4441).

Acide dibenzylglycolique, acide oxatolylique ($C_6H_5CH_2)_2C(OH)COOH$, F. 456°; on l'obtient par saponification de son nitrile, produit de fixation de l'acide cyanhydrique sur la dibenzylcétone (p. 671), ainsi que par action des alcalis à l'ébullition sur les acides vulpinique et pulvinique (p. 681). La potasse causée à l'ébullition dédouble l'acide oxatolylique en acide oxalique et toluène (A. 219, 41).

Acide α -phényl- β -benzoylpropionique, acide phénylphénacylacétique $C_6H_5CO.CH_2CH(C_6H_5)COOH$, F. 153°; son nitrile, F. 127°, s'obtient par condensation de la chlorobenzylacétophénone (p. 671) avec KCN, son éther par condensation du chlorure du phénylsuccinate α -monométhylrique avec le benzène en présence de $AlCl_3$ (p. 431). L'acide libre chauffé avec l'anhydride acétique fournit la lactone d'un acide α, γ -diphényl- γ -oxycrotonique isomère

$C_6H_5C:CH.CH(C_6H_5)COO$, F. 110° et se réduit par l'amalgame de sodium en

α, γ -diphénylbutyrolactone $C_6H_5CH.CH_2.CH(C_6H_5)COO$ (A. 284, 1).

Acide α, γ -diphénylacétylacétique, isomère de l'acide phénylphénacylacétique; son éther $C_6H_5CH_2CO.CH(C_6H_5)CO_2C_6H_5$, F. 79°, s'obtient par condensation de 2 molécules d'éther phénylacétique en présence d'éthylate de sodium. L'acide sulfurique concentré le condense en un dérivé naphthalénique, la phénylnaphthorésorcine (p. 699, 717) (A. 296, 1).

Acide β -phényl- γ -benzoylbutyrique $C_6H_5CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.COOH$, F. 153°, on l'obtient par fixation de l'acétophénone sur l'éther cinnamique en présence d'éthylate de sodium et par transposition du produit de fixation de l'éther malonique sur la benzylidène-acétophénone (B. 34, 653).

Ether benzylidènebenzoylacétique $C_6H_5CH:C(CO_2C_6H_5).COC_6H_5$, F. 98°, condensation de la benzaldéhyde avec l'éther benzoylacétique en présence de pipéridine (C. 4903 I, 4420; 1903 II, 4270).

Acide dibenzoylacétique ($C_6H_5CO)_2CHCOOH$ ou $\begin{matrix} C_6H_5C(OH) \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} \rangle CCOOH$, F. 109°; son éther s'obtient par condensation du chlorure de benzoyle avec l'éther benzoylacétique; soumis à la distillation sèche, il perd CO_2 en fournissant l' α -oxybenzylidène-acétophénone (p. 672) et se dédouble, lorsqu'on le chauffe avec l'acide sulfurique, en CO_2 , acétophénone et acide benzoïque. Son nitrile prend naissance par condensation de la cyanacétophénone (p. 427) avec le chlorure de benzoyle et jouit de propriétés acides caractéristiques: il donne un sel d'Ag qui, par action de CH_3I , fournit le dérivé O-méthoxylé correspondant $C_6H_5COC(CN):C(OCH_3)C_6H_5$, F. 418°, et se combine au chlorure de benzoyle en fournissant le tribenzoylacétonitrile ($C_6H_5CO)_3C.CN$ ou $C_6H_5COC(CN):C(COC_6H_5)C_6H_5$, F. 438° (J. pr. Ch. [2], 58, 151).

γ -Phényl- β -benzylidène- α -cétobutyrolactone $\begin{matrix} C_6H_5CH-O \\ | \\ C_6H_5CH:C-CO \end{matrix} \rangle CO$, F. 167°; cette cétolactone cristallisant en cristaux jaunes s'obtient par condensation de 2 molécules de benzaldéhyde avec l'acide pyruvique à l'aide d'HCl gazeux (B. 32, 4450; 34, 817); réduite par l'amalgame de sodium, elle fournit la γ -phényl- β -benzyl-cétobutyrolactone, 2 modifications: F. 134° et F. 137°, que l'on obtient également par condensation de la benzaldéhyde avec l'acide benzylpyruvique (p. 425). β -Phényl- γ -benzyl- α -cétobutyrolactone, F. 171°, isomère de la précédente: condensation de 2 molécules d'acide phénylpyruvique avec élimination de CO_2 (B. 35, 1942).

Acide γ -benzyl- γ -benzylidènepyrotartrique $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \end{matrix} \text{C} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{matrix}$, F. 147°; son éther s'obtient par condensation de la dibenzylcétone (p. 674) avec l'éther succinique en présence d'alcoolate de sodium (A. 308, 175).

Acide γ -phényl- γ -phénacylpyrotartrique $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{C} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$, condensation de l'éther succinique avec la benzylidène-acétophénone à l'aide de NaOC_2H_5 ; son éther diméthylque donne facilement lieu à une condensation plus profonde en conduisant à un éther dicétonecarbonique pentacyclique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} - \text{CHCO}_2\text{CH}_3$ que le méthylate de sodium alcoolise inversement en éther diméthylque acyclique (A. 326, 347).

Acide α, β, γ -triphénylglutarique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}]_2$, F. 237°; le nitrile correspondant, F. 138°, s'obtient par condensation du cyanure de benzylidènebenzyle (p. 665) avec une deuxième molécule de cyanure de benzyle (B. 31, 3059).

E. Groupe de l' ω, ω -diphénylbutane. — **Dibenzyléthane**, α, δ -diphénylbutane $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 52°; on l'obtient par hydrogénation à l'aide de Hl du Δ^2 -diphénylbutylène $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 45°, qui prend lui-même naissance par action de l'amalgame de sodium sur le diphénylbutadiène et la diphénylbuténine (v. plus loin) (A. 342, 253) ou du sodium et de l'alcool sur le nitrile α -phénylcinnaménylacrylique (B. 23, 2857).

α, δ -**Diphénylbutadiène**, *diphényldiéthylène* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; les trois modifications stéréoisomères que la théorie permet de prévoir sont connues: forme α (trans-trans), F. 151°, forme β (cis-cis), F. 70°, 5, forme γ (cis-trans), huileuse. Les formes β et γ se transposent lentement à la longue et rapidement à la lumière solaire en modification α , la plus stable des trois. On obtient la modification α : 1. par action de la chaleur sur l'acide α -phénylcinnaménylacrylique (p. 679) ou sur l'acide dibenzylidènepropionique (p. 679); 2. par action de la quinoléine sur le dibromure de Δ^2 -diphénylbutylène; 3. en petite quantité par réduction du phénylacétylène à l'aide de poudre de zinc et d'alcool; 4. par action de Mg sur l' ω -bromostyrène (B. 43, 1232). La forme β prend naissance par réduction du diphényldiacétylène, la forme γ par réduction de la diphénylbuténine (F. 97°) à l'aide de poudre de zinc et d'alcool (A. 342, 238). Traité par le brome en milieu chloroformique, le diphénylbutadiène fournit un dibromure, F. 141°, que l'on obtient également par fixation de 2 molécules d'HBr sur la diphénylbuténine et qui renferme vraisemblablement ses atomes de brome en position 1,4 (A. 342, 244). Il fixe 2 molécules de NO_2 en position 1,4 en fournissant le **diphényldinitrobutylène** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_5$, F. 158°, aiguilles incolores, qui, sous l'influence des alcalis, perd de l'acide nitreux en conduisant au **diphényl- α -nitrobutadiène** $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 112°, prismes jaune d'or (A. 360, 299).

Diphénylbuténine $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; il existe également sous deux formes stéréoisomères: la forme trans stable, F. 97°, s'obtient par dissolution du phénylacétylure de cuivre dans l'acide acétique, la forme cis labile, liquide, E. 188°, par réduction partielle du diphényldiacétylène à l'aide de poudre de zinc et d'alcool. Par exposition à la lumière ou sous l'influence de traces d'iode, la forme labile s'isomérisé en forme stable (A. 342, 225).

Diphényldiacétylène $\text{C}_6\text{H}_5\text{CC} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 88°; on l'obtient en agitant au contact de l'air ou en soumettant à l'action du ferriocyanure de potassium une solution ammoniacale de phénylacétylure de cuivre

($C_6H_5C:C$)₂Cu₂ (p. 442) (A. 342, 223). C'est le carbure fondamental de l'indigo. Son dérivé o,o-dinitré C_6H_4 $\left\langle \begin{array}{c} C:C \\ NO_2 \end{array} \right\rangle C_6H_4$ (à partir de l'ortho-nitrophénylacétylène p. 442) s'isomérise sous l'influence de SO₂H₂ concentré en diisatogène (v. ce nom) qui, réduit par le sulfure d'ammonium, donne naissance à l'indigo C_6H_4 $\left\langle \begin{array}{c} CO \\ NH \end{array} \right\rangle C:C \left\langle \begin{array}{c} CO \\ NH \end{array} \right\rangle C_6H_4$ (B. 15, 53).

Le brome en milieu sulfocarbonique fournit un dibromure, F. 42° et un tétrabromure, F. 173°; par contre, la bromuration en milieu étheré ou acétique fournit par cyclisation le tribromophénylnaphtalène (A. 342, 229).

$\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -Triphénylbutadiène (C_6H_5)₂C:CH:CH:CHC₆H₅, F. 102° et $\alpha,\alpha,\beta,\delta$ -tétraphénylbutadiène (C_6H_5)₂C:C(C₆H₅):CH:CHC₆H₅, F. 147°; ils se forment par fixation de diphénylcétène (p. 649) sur l'aldéhyde cinnamique ou la benzylidène-acétophénone, par élimination de CO₂ (B. 42, 4249).

$\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -Tétraphénylbutadiène (C_6H_5)₂C:CH:CH:C(C₆H₅)₂, F. 202°, à partir du tétraphényltétraméthyléneglycol (C_6H_5)₂C(OH):CH₂:CH₂:C(OH)(C₆H₅)₂, F. 208°, produit de condensation de l'éther succinique avec le bromure de phénylmagnésium (C. 1903, I, 967).

Cétones. — Phényléthylbenzylcétone, 1,4-diphénylbutanone-2 $C_6H_5CH_2CH_2COCH_2C_6H_5$, E. 79, 234-238°; on l'obtient impur par distillation en présence de potasse caustique de l'acide hydrocinnarique (p. 681) ou par distillation d'un mélange de phénylacétate et d'hydrocinnamate de calcium; à l'état pur, on l'obtient par réduction de la 1,4-diphénylbuténone, styrylbenzylcétone $C_6H_5CH:CHCOCH_2C_6H_5$, F. 71°, qui prend elle-même naissance par condensation alcaline de la benzaldéhyde avec la phénylacétone (comp. p. 665 et M. 22, 659, 749). Phénylisocrotophénone $C_6H_5CO:CH_2:CH:CHC_6H_5$, F. 93°, réduction du diphényl- α -nitrobutadiène (v. plus haut) à l'aide de SnCl₂ et HCl; elle se dissout dans les alcalis avec formation de sels du diphényloxybutadiène $C_6H_5C(OH):CH:CH:CHC_6H_5$; elle se condense avec la benzaldéhyde en fournissant la dibenzylidènepropionophénone $C_6H_5COC(:CHC_6H_5)CH:CHC_6H_5$, F. 117° (B. 40, 4825). o-Oxystyrylbenzylcétone HO(1)C₆H₄CH:CHCOCH₂C₆H₅, E. 12, 217-219°, condensation de la coumarine (p. 463) avec le chlorure de benzylmagnésium (B. 37, 498).

Diphénacyle, dibenzoyléthane $C_6H_5CO:CH_2:CH_2:COC_6H_5$, F. 145°, dédoublement cétonique de l'éther benzoylphénacylacétique (p. 680) ou hydrogénation du dibenzoyléthylène et des différents diphénacyles halogénés (v. plus loin); elle jouit des propriétés des γ -dicétones et se cyclise facilement en diphénylfurfurane, -thiophène et -pyrrol.

γ -Chloro- et β -bromodiphénacyle $C_6H_5COCHCl:CH_2COC_6H_5$ et $C_6H_5COCHBr:CH_2COC_6H_5$, F. 144° et F. 139°; ils prennent naissance par action des hydracides sur le dibenzoyléthylène (v. plus loin) qu'ils régénèrent inversement par élimination des hydracides; ils se réagissent sur l'iodure de potassium en fournissant le γ -iododiphénacyle $C_6H_5COCHI:CH_2COC_6H_5$, F. 121°. Les diphénacyles halogénés isomères prennent naissance par action de la potasse alcoolique sur les phénacylhalogénés $C_6H_5COCH_2X$ (p. 405); au contraire des combinaisons précédentes, ils ne fournissent aucune réaction des cétones ou des dicétones et sont caractérisés par la facilité avec laquelle les acylhalogénés (chlorure, bromure d'acétyle, etc.) et les hydracides se fixent sur leur molécule; on doit les considérer comme les différentes modifications stéréoisomères des formes diéno-

. 147°;

éther

, con-

de de

sation

elique

ement

nitrile

idène-

B. 31,

utane

de Hl

même

ne et

ol sur

trois

nues :

rans).

apide-

bient

nényl-

2. par

petite

t d'al-

prend

ion de

, 238).

ournit

écules

tomes

sition

)C₆H₅.

l'acide

HC₆H₅.

ormes

on du

quide.

oudre

traces

agi-

anure

suivre

de soude sur l'acétate d'isonitrosoacétophénone $C_6H_5 \cdot COCH:NOCOCH_3$. On obtient d'une manière analogue les diphényltétracétones substituées (B. 25, 3468). La diphényltétracétoxe appartient à la série homologue suivante dont les termes diffèrent par CO :

| | |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| Diphénylcétoxe, benzophénone. | $C_6H_5COC_6H_5$ (p. 609). |
| Diphényldicétoxe, benzile | $C_6H_5COCOC_6H_5$ (p. 660). |
| Diphényltricétoxe. | $C_6H_5COCOCOC_6H_5$ (p. 674). |
| Diphényltétracétoxe. | $C_6H_5COCOCOCOC_6H_5$. |

Elle se combine à l'hydroxylamine en fournissant une seule dioxime 1,4 [$C_6H_5C(NOHC)O$]₂, F. 176° (décomp.); la 2,3-dioxime ou dibenzoylglyoxime $C_6H_5COC(NOHC)(NOHC)COC_6H_5$, F. 108° (décomp.), s'obtient par réduction de son peroxyde qui prend lui-même naissance par action de l'acide nitrique sur l'acétophénone; la 2,3-dioxime se combine à l'hydroxylamine en fournissant la diphényltétracétoxe $C_6H_5[C(NOHC)]_2C_6H_5$, F. 225° (B. 26, 528).

Acides monobasiques. — Au diphénylbutadiène (p. 676) se rattachent les deux acides suivants : acide α -phénylcinnaménylacrylique et acide dibenzylidènepropionique :

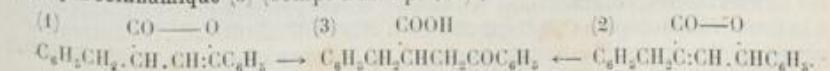
Acide α -phénylcinnaménylacrylique, acide cinnamylidènephénylacétique $C_6H_5C(CO_2H):CH:CH:C_6H_5$, F. 188° et **acide dibenzylidènepropionique** $C_6H_5CH:C(COOH)CH:C_6H_5$; on les obtient par application de la synthèse de Perkin, en condensant respectivement l'aldéhyde cinnamique avec l'acide phénylacétique et la benzaldéhyde avec l'acide γ -phénylisocrotonique (p. 459). Ces deux acides dioléfinocarboxyliques ont été étudiés en détail par Thiele et lui ont fourni la base de ses recherches sur les doubles liaisons conjuguées (Théorie de Thiele, v. p. 46, etc.) (A. 306, 87-246; comp. cependant B. 37, 1121).

L'acide α -phénylcinnaménylacrylique fournit avec le brome un dibromure, F. 175° (décomp.) qui renferme ses atomes de Br en position 1,4; par action des alcalis, en effet, il donne naissance à l' α, α -diphényldihydrofurfurane (v. ce nom) à côté d'un acide bromé. D'autre part, ce dibromure se transpose, lorsqu'on le chauffe avec la diéthylaniline, en lactone de l'acide cornicularique $C_6H_5C(COOH):CH.COCH_2C_6H_5$, F. 123°, qui prend également naissance par réduction de l'acide vulpinique (p. 681). L'acide phénylcinnaménylacrylique fournit tout d'abord par réduction un **acide 2,5-diphénylpenténique** $C_6H_5CH(COOH)CH:CHCH_2C_6H_5$, F. 101°, que les alcalis isomérisent en acide α, β -non saturé tandis que le mélange acide acétique-acide sulfurique le transforme en lactone de l'acide tétrahydrocornicularique $C_6H_5CH(COOH)CH_2CH(OH)CH_2C_6H_5$; le brome transforme l'acide 2,5-diphénylpenténique en **lactone 1,3-phénylbenzyl- Δ^1 -crotonique** $C_6H_5C:CH.CH.CH_2.C_6H_5$ qui, sous l'influence des alcalis, conduit à l'acide

hydrocornicularique (p. 681) (A. 319, 211).

L'acide dibenzylidènepropionique fournit également un dibromure-1,4 qui se transforme facilement en une bromolactone et une dioléfine-lactone, la **lactone benzylidènephénylcrotonique** $C_6H_5CH:C.CH:CC_6H_5$, F. 150°. Cette dernière

lactone traitée par les alcalis conduit à l'acide α -phénylcinnamique $C_6H_5CH:C(COOH)CH_2COC_6H_5$, F. 171°. Par réduction, la bromolactone et la dioléfinolactone fournissent une lactone *labile* (1), F. 101° et une lactone *stable* (2), F. 67° qui, sous l'action des alcalis, donnent toutes deux naissance à l'acide α -phénylhydrocinnamique (3) (comp. aussi p. 665) :



C_6H_5 ,
cyle,
néna-
pu'on
néna-
2386,
ans-
lique
orme
expo-
e que
aussi
iphé-
sous
 H_2 , F.
cy-
azine,
l'ob-
zoine
riétés
aphé-
 C_6H_5 ,
de la
riphé-
1898
 C_6H_5 ,
ou du
rique;
actone
).
ydre.
ylfor-
on de
de la
éhyde
onate

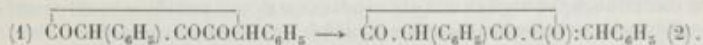
Par réduction, l'acide dibenzylidènepropionique conduit à l'acide α -benzylphénylisocrotonique $C_6H_5 \cdot CH_2CH(COOH)CH:CHC_6H_5$, F. 124°, qui se distingue par la facilité avec laquelle il se transforme en dérivés naphthaléniques : le brome le transforme avec élimination ultérieure d'HBr en *acide phénylbromotétrahydronaphtoïque*.

Du nitrile de l'acide cinnaménylphénylacrylique dérive le p_2 -diaminodiphénylcyanobutadiène $NH_2[4]C_6H_4CH:CH:CH:C(CN)C_6H_4[4]NH_2$, F. 196°, qui comme la benzidine (p. 594) et le p_2 -diaminostilbène constitue une des matières premières employées à la préparation des *colorants substantifs* (B. 34, 3109).

Acide diphénylbutadiène-acétique $C_6H_5CH:CH:CH:C(C_6H_5)CH_2COOH$, F. 190°, condensation de l'aldéhyde cinnamique avec l'acide phénylsuccinique ; il conduit par action de l'anhydride acétique à l'ébullition au *diphénylphénol* (p. 602) (B. 36, 1407).

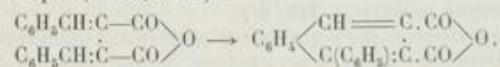
L'éther de l'acide **benzoylphénacététique**, *acide α,β -dibenzoylpropionique*, $C_6H_5COCH_2 \cdot CH(COC_6H_5)COOR$ s'obtient par condensation de l'éther benzoylacétique avec le bromure de phénacyle (p. 405) ; par dédoublement cétonique, il conduit au diphénacyle (p. 677), par dédoublement acide à l'acide benzoylpropionique (p. 428) et à l'acide benzoïque.

A l'acide **benzyloxalyphénylacétique** $C_6H_5CH_2CO \cdot COCH(C_6H_5)COOH$ isomère de l'acide dibenzoylpropionique, on doit rattacher l'**isooxalyldibenzylcétone** (2), F. 240-242°, que l'on obtient par isomérisation de l'oxalyldibenzylcétone (1) (p. 20) lorsqu'on la chauffe au-dessus de son point de fusion (A. 284, 393) :



Les alcalis transforment l'isoxalyldibenzylcétone aussi bien que l'acide pulvinique qui renferme CO_2 de plus que lui (p. 681) en *acide dibenzylglycolique* $(C_6H_5CH_2)_2C(OH)COOH$.

Acide dibenzylidènesuccinique $C_6H_5CH:C(COOH) \cdot C(COOH):CHC_6H_5$, F. 201° (décomp.) ; anhydride, cristaux jaune citron, F. 204°, et **acide benzylidène- γ -diphénylitaconique** $(C_6H_5)_2C:C(COOH) \cdot C(COOH):CHC_6H_5$, F. 219°, anhydride, prismes rouges, F. 218° ; ces acides s'obtiennent par condensation de l'éther succinique : 1. avec 2 molécules de benzaldéhyde, 2. avec la benzophénone et la benzaldéhyde en présence d'éthylate de sodium (B. 37, 2240). Réduits par l'amalgame de sodium, ils fournissent respectivement un mélange de deux acides isomères-cis-trans diphényl- et triphénylbutanedicarboniques (B. 37, 2662). Par exposition à la lumière, l'anhydride dibenzylidènesuccinique se transpose, avec oxydation simultanée, en anhydride de l'acide 1-phénylnaphtalène-2,3-dicarbonique (B. 40, 3374) :

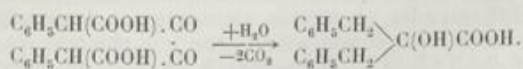


Acide dibenzoylsuccinique $\begin{array}{c} C_6H_5COCHCO_2H \\ C_6H_5COCHCO_2H \end{array}$; son éther éthylique, F. 129°, s'obtient par action de l'iode sur l'éther benzoylacétique sodé de la même manière que l'éther diacétylsuccinique à partir de l'éther acétylacétique ; il conduit par élimination d' H_2O à l'éther *diphénylfurfuranedicarbonique*. Les éthers dibenzoylsucciniques existent sous trois modifications dont les unes, les formes labiles, solubles dans les alcalis, correspondent vraisemblablement à la forme « diénolique » $C_6H_5C(OH):C(COOH):C(COOH):C(OH)C_6H_5$, les autres correspondent aux modifications syn- et anti de la forme cétonique (B. 29, R. 962).

Ether dibenzoylmaléique $C_6H_5COCCO_2C_6H_5$, F. 75°, action de l'iode sur l'éther dibenzoylsuccinique; il se transpose sous l'action de la chaleur en **ether dibenzoylfumarique** $C_6H_5COCCO_2C_6H_5$, F. 88°; l'éther maléinoïde se condense plus facilement que l'éther fumaroïde avec la phénylhydrazine en fournissant l'*ether diphénylpyridazinedicarbonique* (v. ce nom). Les sels de potassium que l'on obtient par saponification des éthers donnent naissance par acidification à un hydrate de l'acide dibenzoyléthylènedicarbonique, l'**acide dibenzoylmaléique** $C_6H_5COC(OH)CO_2H$ (?) qui, chauffé avec de l'eau, perd $2CO_2$ en se transformant en dibenzoyléthylène (p. 678) (B. 33, 3784).

Acide diphényloxalyldiacétique, *acide diphénylcétipique* $COOH.CH(C_6H_5)COCOCH(C_6H_5)COOH$, isomère de l'acide dibenzoylsuccinique; son dinitrile F. 270° (décomp.), s'obtient par condensation de l'éther oxalique avec 2 molécules de cyanure de benzyle. Ce nitrile, saponifié par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, ne conduit pas à l'acide libre mais bien aux anhydrides correspondants, une monolactone, l'**acide pulvinique** $OO.CH(C_6H_5)CO.C(C_6H_5)COOH$, F. 214° et une dilactone $OO.C(C_6H_5):C.C(C_6H_5)COO$. L'acide pulvinique

prend également naissance par action de l'eau de chaux à l'ébullition sur l'**acide vulpinique** $C_{19}H_{15}O_5$, prismes jaunes, F. 110°, acide d'origine végétale contenu dans *Parmelia parietina* et dans le lichen *Cetraria (Cornicularia) vulpina*; l'éthylate de sodium transforme inversement l'acide pulvinique en sels de l'acide vulpinique. L'acide vulpinique doit par suite être vraisemblablement envisagé comme un éther méthylique de l'acide pulvinique (B. 27, R. 869; A. 288, 14). L'acide pulvinique réduit par la poudre de zinc et l'ammoniaque se transforme en **acide hydrocornicularique**, *acide α,β -diphénylévulique* $C_6H_5CH_2CO.CH_2CH(C_6H_5)COOH$, F. 134° (comp. p. 679) qui, distillé sur de la chaux, fournit la phénéthylbenzylcétone (p. 677) et chauffé avec une lessive de potasse se dédouble en toluène et acide phénylsuccinique (p. 431). Les alcalis à l'ébullition décomposent l'acide pulvinique et l'acide vulpinique en $2CO_2$ et acide dibenzylglycolique; cette réaction, si l'on admet qu'elle donne tout d'abord naissance à l'acide diphénylcétipique, et abstraction faite du départ de CO_2 , est tout à fait analogue à la transposition de l'acide benzilique (p. 660) :



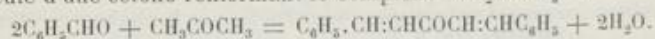
Acide éthanedibenzoyl- α,β -dicarbonique $COOH.C_6H_5CO.CH_2.CH_2COC_6H_5.COOH$, F. 166°; il est également isomère de l'acide dibenzoylsuccinique; on l'obtient par action des alcalis à l'ébullition sur la dilactone correspondante: l'**éthine-**

diphtalyle $OO.C_6H_4:C.CH.CH:C.C_6H_4.COO$. L'éthine-diphtalyle s'obtient par condensation de 2 molécules d'anhydride phtalique avec l'acide succinique, par élimination de $2CO_2$ (B. 47, 2770). L'alcoolate de sodium l'isomérisé en un dérivé *naphtacénique* (p. 694).

F. Groupe de l' ω,ω -diphénylpentane. — γ -Diphénylméthylène- α,β -diphénylpentadiène $(C_6H_5CH:CH)_2:C(C_6H_5)_2$, aiguilles jaune soufre, F. 174°, condensation du diphénylcétène (p. 649) avec la dibenzylidène-acétone (B. 41, 1493).

Cétones : 1. Les cétones diéthyléniques de ce groupe prennent généralement

naissance par condensation de 2 molécules d'une aldéhyde aromatique avec 1 molécule d'une cétone renfermant le complexe $-\text{CH}_2\text{COCH}_2-$:



Dibenzylidène-acétone, *dibenzalacétone* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CH:COCH:CHC}_6\text{H}_5$, aiguilles jaunes, F. 112°; oxime, F. 143°; elle fournit par action d'une deuxième molécule d'hydroxylamine deux hydroxylaminooximes isomères $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CHC(OH)CH}_2\text{CH(NHOH)C}_6\text{H}_5$, F. 163° et 201° (C. 1900 I, 336).

La dibenzylidène-acétone soumise à l'action de HCl fournit, en dehors de produits d'addition normaux incolores, un monochlorhydrate jaune labile; celui-ci, à l'état dissous, se dédouble inversement, mais partiellement, en ses composants et se combine à une deuxième molécule d'HCl ou de sels métalliques tels que FeCl_3 , HgCl_2 en fournissant des combinaisons doubles colorées en rouge intense (B. 37, 3277, 3364).

Par action de l'anhydride acétique et de l'acide sulfurique concentré, la dibenzylidène-acétone fixe H_2O en conduisant à la diphénylcyclopenténolone $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}_2 \left. \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{C(OH)} \end{array} \right\} \text{CO}$, F. 176° (B. 37, 1133).

Le **dichlorure de dibenzylidène-acétone**, *dicinnaményldichlorométhane* ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CH}_2\text{CCl}_2$), F. 77°, que l'on obtient par action de PCl_5 sur la dibenzylidène-acétone en milieu benzénique, montre dans ses propriétés et toutes ses réactions une analogie complète avec le triphénylchlorométhane. Il se dissout dans SO_2 , H_2 concentré en violet et fournit avec les sels métalliques tels que HgCl_2 , SnCl_4 , etc., des combinaisons doubles également colorées. Sa solution dans SO_2 est violet rouge et conduit le courant électrique. L'un des deux atomes de chlore est fixé d'une manière extrêmement peu solide et peut facilement être substitué par d'autres groupements tels que OH, OCH_3 , etc... Le **dicinnaménylchloro-carbinol** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CH}_2\text{C(OH)Cl}$), F. 56°, composé très stable que l'on obtient par action de l'oxyde d'argent humide sur le dichlorure de dibenzylidène-acétone, est tout à fait analogue au triphénylcarbinol. Comme ce dernier, il se dissout dans SO_2 en fournissant une solution fortement colorée; il s'éthérifie avec une facilité extraordinaire (éther oxyde méthylique, F. 55°) et régénère inversement le dichlorure par action de HCl gazeux; par action de HBr, il fournit un chloro-bromure dans lequel l'atome de brome se montre remarquablement actif. Cette activité spéciale doit être attribuée à la capacité considérable de saturation du groupement cinnaményle (comp. p. 670) qui dépasse encore celle du groupement phényle: dans le chlorure de benzophénone $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{C}_6\text{H}_5$, en effet, (p. 609) on n'observe pas de mobilité de l'atome de chlore, au contraire de ce qui a lieu pour le dichlorure de benzylidène-acétophénone $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CH.CCl}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (p. 672) (B. 39, 2977; 40, 2689; A. 370, 315).

Benzylidènebenzylacétone $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CHCOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, F. 53°, condensation de la benzaldéhyde avec la benzylidène-acétone à l'aide de soude caustique; l'amalgame de sodium la réduit en **dibenzylacétone** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$) $_2\text{CO}$, E. 120-280-285° (A. 330, 185). p_2 -Dinitrodibenzylacétone, v. B. 37, 1993.

o-Oxydibenzylidène-acétone, feuillets jaunes, F. 139° (B. 31, 728).

o₂-Dioxydibenzylidène-acétone, *cétone o-dicoumarique*, F. 160°; **p₂-dioxydibenzylidène-acétone**, F. 238°, cristaux jaune orangé, modification labile: feuillets vert sombre (B. 36, 129). **Dibenzylidenediéthylcétone**, F. 122° (B. 31, 1886).

Cinnamylidène-acétophénone $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CH.CH:CHCO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, F. 103°, condensation de l'aldéhyde cinnamique avec l'acétophénone; l'oxime correspondante, F. 131°, fournit par condensation sous l'influence de la chaleur l' α,α' -diphénylpyridine (B. 28, 1730; homologues, v. B. 35, 1065).

Dibenzoylpropane $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5)_2$, F. 67°, condensation du chlorure de glutaryle avec le benzène en présence de AlCl_3 ou dédoublement de l'éther α, α' -dibenzoylglutarique que l'on obtient par condensation de l'éther benzoylacétique avec CH_2I_2 ou la formaldéhyde. **Dibenzoyldiphénylpropane** $\text{CH}_2[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5]_2$, F. 146°, condensation de la formaldéhyde avec la désoxybenzoïne. Par réduction de ces 1,5-dicétones, on obtient des pinacones cycliques du groupe du pentaméthylène (p. 18) (B. 24, R. 323; A. 302, 215, 223).

Les 1,5-dicétones appartenant à ce groupe prennent naissance par condensation des aldéhydes aromatiques (4 molécule) avec les acétophénones (2 molécules) en présence de soude caustique : **benzylidènediacétophénone** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5)_2$, F. 85° (A. 302, 236); **o-oxybenzylidènediacétophénone** $(\text{OH})[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5)_2]$, F. 131°; dans d'autres conditions, la condensation de 2 molécules de benzaldéhyde avec 3 molécules d'acétophénone conduit à deux **dibenzylidènetriacétophénones** isomères $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH})_2(\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5)_3$, F. 198° et 256°.

Benzamarone, benzylidènedésoxybenzoïne $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5]_2$, deux modifications, F. 219° et 180°; on les obtient par condensation de la benzaldéhyde avec la désoxybenzoïne ainsi que par fixation de la désoxybenzoïne sur la benzylidènedésoxybenzoïne (p. 673) en présence d'éthylate de sodium. De la même manière, la désoxybenzoïne se fixe sur les doubles liaisons non saturées d'autres dérivés éthyléniques, par exemple nitrile α -phénylcinnamique, éther benzylidène-acétylacétique, éther benzylidènebenzoylpyruvique, etc... (B. 25, 1087). La benzamarone se dédouble, sous l'influence de l'éthylate de sodium, en fournissant le sel de Na de l'acide amarique $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_7$, sous l'influence de l'isobutylate de sodium en fournissant l'acide diméthylamarique $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_7$ (A. 275, 50). La benzamarone soumise à la distillation sèche se dédouble en désoxybenzoïne et benzylidènedésoxybenzoïne. Elle se combine à l'hydroxylamine en fournissant directement la **pentaphénylpyridine** (v. ce nom).

Acides du groupe de l' ω, ω' -diphénylpentane. — **Acide styrylphénacylpropionique** $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}:\text{CH}_2 \end{matrix} \text{CHCH}_2\text{COOH}$, F. 125°; on l'obtient par saponification du produit de condensation de la cinnamylidène-acétophénone (v. plus haut) avec l'éther malonique et élimination consécutive de CO_2 ; il donne naissance par oxydation à l'acide phénacylsuccinique $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ (C. 1903 II, 944).

Acide diphénacylacétique $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2)_2\text{CHCO}_2\text{H}$, F. 133°; on l'obtient à partir de l'éther diphénacylmalonique $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2$ ou de l'éther diphénacylacétylacétique $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2)_2\text{C}(\text{COCH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$, F. 83°, produits d'action du bromure de phénacyle sur l'éther malonique et l'éther acétylacétique (B. 22, 3225); on l'obtient, en outre, par condensation alcaline de l'acétophénone avec l'acide glyoxylique ainsi que par action de la soude à froid sur l'acide benzoylacrylique (p. 474), ce dernier se dédoublant tout d'abord en acétophénone et acide glyoxylique (C. 1909 II, 125). L'acide diphénacylacétique, comme toutes les α -dicétones, fournit avec l'ammoniaque un dérivé **pyridique** (B. 29, 798).

Ether dibenzylacétonedicarbonique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})\text{COCH}(\text{CO}_2\text{R})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; on l'obtient par benzylation de l'éther acétonedicarbonique (t. 1) à côté des dérivés mono- et tribenzylés (B. 34, 1996).

Acétonediphtalide $\text{CO}[\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4[2]\text{COO}]_2$, F. 137°; on l'obtient à côté d'acétonylmonophtalide (p. 436), par condensation de l'acide aldéhyde phtalique avec l'acétone (C. 1898 II, 980).

Ether benzylidènebisbenzoylacétique $C_6H_5CH[CH(CO_2R)COC_6H_5]_2$; condensation de l'éther benzylidènebenzoylacétique avec l'éther benzoylacétique; il se dédouble inversement en ses composants par action de l'éthylate de sodium en solution alcoolique (B. 33, 3183).

G. Groupe de l' ω,ω -diphénylhexane et des homologues supérieurs. — **1,6-Diphénylhexadiène** $C_6H_5CH:CH.CH_2.CH_2.CH:CHC_6H_5$, F. 82°; on l'obtient à côté d'un carbure isomère liquide par action de Mg sur le chlorure de cinnamyle $C_6H_5CH:CHCH_2Cl$ (B. 43, 172). **Tétraphénylhexatriène** $C_6H_5CH:CH.CH:CH.C(C_6H_5)_2$; prismes jaunes, F. 159°, condensation du diphénylcétène (p. 649) avec la cinnamylidène-acétophénone (B. 42, 4249). **Hydrocinnamoïne** $C_6H_5CH:CH.CH(OH).CH(OH).CH:CHC_6H_5$, F. 154°; on l'obtient à côté d'autres produits par réduction de l'aldéhyde cinnamique à l'aide du couple zinc-cuivre en milieu alcoolique (B. 32, 1296). **Dibenzoyldiphénylbutadiène** $C_6H_5COCH:CC_6H_5$ (?) F. 192°

condensation du benzile avec l'acétophénone; il fournit par réduction le tétraphénylbenzène (p. 603) et ses dérivés (A. 302, 195). **Oxalyldiacétophénone** $C_6H_5COCH_2COCOC_6H_5$, F. 180°; on l'obtient par condensation de 2 molécules d'acétophénone avec l'éther oxalique en présence d'alcoolate de sodium. Produits de réduction de cette tétracétone, v. B. 28, 1206.

ω,ω -Diphényldicétohexane $(C_6H_5COCH_2CH_2)_2$, **diphényldicéto-octane** $(C_6H_5COCH_2CH_2CH_2)_2$ et **diphényldicétononane** $(C_6H_5COCH_2CH_2CH_2)_2CH_2$; on les obtient par condensation respective des chlorures des acides adipique, sébacique et azélaïque avec le benzène en présence d' $AlCl_3$ (B. 29, R. 1157). **Cinnamylidènebenzylidène-acétone** $C_6H_5CH:CH.CH:CHCOCH:CHC_6H_5$, F. 106°; elle se rattache à l' ω,ω -diphénylheptane et prend naissance par condensation de la cinnamylidène-acétophénone avec la benzaldéhyde (B. 29, 615). **Diphényldibutadiène, diphényloctatétrène** $C_6H_5CH:CH.CH:CH.CH:CH.CH:CHC_6H_5$, F. 225° (décomp.), feuillets jaune d'or; il se forme, à côté d'anhydride dicinnamylidènesuccinique $C_6H_5CH:CH.CH:CCO \rangle O$, F. 215°, aiguilles rouge cinabre, par condensation de l'aldéhyde cinnamique avec le succinate de sodium sous l'influence de l'anhydride acétique (A. 331, 165). On obtient un diphényloctatétrène blanc stréréoisomère (?), F. 124°, par condensation de l'aldéhyde cinnamique avec l'éther succinique en présence d'éthylate de sodium, à côté de divers autres produits (B. 34, 2190). Par exposition à la lumière, le carbure jaune s'isomérisé en carbure blanc (B. 42, 565).

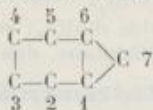
B. Noyaux condensés.

Les noyaux condensés qui seront étudiés dans ce chapitre sont caractérisés par ce fait que deux atomes de carbone voisins du noyau benzénique font partie d'une autre chaîne carbocyclique.

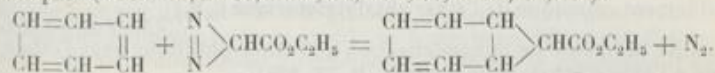
Nous avons eu déjà l'occasion de rencontrer fréquemment dans les chapitres précédents des composés auxquels on attribue une formule bicyclique, les *bicyclopentanes* (p. 24), la *cétone bicyclique* obtenue à partir de l'acide hexahydroisomophtalique (p. 313), en outre les terpenes et les cétones terpéniques suivants : *carone* (p. 352), *thuyone* (p. 550), *pinène* (p. 554), *camphène* (p. 561), *tricyclène* (p. 564), *camphre* (p. 569), *fenchone* (p. 586), etc... Il est à remarquer que la formation des combinaisons bicycliques à partir des composés hydroaroma-

tiques n'est pas limitée à la position 1,2, au contraire de ce que l'on observe pour les dérivés benzéniques proprement dits et vraisemblablement par suite de la disposition spatiale différente des atomes de carbone.

Le squelette bicyclique fondamental de la carone (p. 553)



constitué par un noyau benzénique et une chaîne triméthylénique soudés et dont le dérivé hydrogéné hypothétique est désigné sous le nom de **norcarane** (p. 552) a pu être obtenu par un procédé synthétique absolument général, en chauffant l'éther diazoacétique (I) avec le benzène ou certains dérivés benzéniques (Büchner, *B.* 33, 3453; 34, 982; 36, 3502; 37, 931):



Éther $\Delta^{2,4}$ -norcaradiène-7-carbonique, *éther pseudophénylacétique* $\text{C}_6\text{H}_5\text{:CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; on l'obtient en chauffant l'éther diazoacétique avec le benzène sous pression à 135-140°; l'éther brut, E_{13} 108°, fournit par action de l'acide sulfurique concentré et par transformation partielle en éther β -cycloheptatriène-carbonique, une coloration rouge cerise virant au bleu indigo; il donne avec l'ammoniaque une amide cristallisée, F. 141°, qui, saponifiée par l'acide sulfurique, conduit à l'acide libre, huileux. Cet acide traité par le brome, donne naissance à un dibromure, F. 160° (décomp.) et à un tétrabromure, F. 235° (décomp.). L'oxydation permanganique est complexe: elle conduit à l'acide benzoïque, aux acides *o*-et *p*-phthaliques et à l'acide triméthylénetricarbonique (p. 11, *ouverture du noyau benzénique*). Chauffé sous pression, l'éther s'isomérise en éther β -cycloheptatriénecarbonique (p. 26); les alcalis à l'ébullition réagissent sur l'éther ou l'amide en fournissant l'acide α -cycloheptatriénecarbonique (*ouverture de la chaîne triméthylénique entre 1 et 6*). L'acide sulfurique concentré enfin isomérise l'amide en phénylacétamide $\text{C}_6\text{H}_5\text{:CH}_2\text{CONH}_2$ (*ouverture de la chaîne triméthylénique entre 1 et 7*).

Éther $\Delta^{2,4}$ -3-méthylnorcaradiénecarbonique, *éther pseudotolylacétique* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{:CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, E_{12} 122-126°, condensation de l'éther diazoacétique avec le toluène; amide, F. 131°; il fournit par action de l'acide sulfurique 30 p. 100 à l'ébullition l'acide *p*-tolylacétique, par agitation prolongée avec l'ammoniaque l'éther méthylcycloheptatriénecarbonique, F. 108°.

Éther 3,5-diméthylnorcaradiénecarbonique, *éther pseudoxylylacétique* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{:CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, E_{10} 125-135°, condensation de l'éther diazoacétique avec le *m*-xylène; amide, F. 142°; il conduit par action de SO_3H_2 à l'acide 2-4-diméthylphénylacétique (A. 258, 1).

Éther 1,7-norcaranedicarbonique $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{:C}_6\text{H}_4\text{:CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, E_{18} 160°, condensation de l'éther diazoacétique avec l'éther Δ^1 -tétrahydrobenzoïque (p. 508); l'acide, F. 153°, fournit un anhydride, F. 87°.

Éther benzonorcaradiénecarbonique $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH} \begin{array}{l} \text{---CH} \\ | \\ \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} \end{array} \text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, E_{11} 163-164°, condensation de l'éther diazoacétique avec le naphthalène (p. 695); l'acide, F. 166° (amide, F. 217°) conduit par oxydation à l'acide carboxyphényltriméthylénedicarbonique $\text{CO}_2\text{H}\text{:C}_6\text{H}_4\text{:CH} \begin{array}{l} \text{---CH} \\ | \\ \text{CO}_2\text{H}\text{:CH} \end{array} \text{CHCO}_2\text{H}$ qui se dégrade ultérieurement en acide triméthylénetricarbonique.

Comme suite à ce qui précède, nous citerons quelques combinaisons dérivant d'un noyau condensé benzénique-heptaméthylénique, le **benzocycloheptane** :

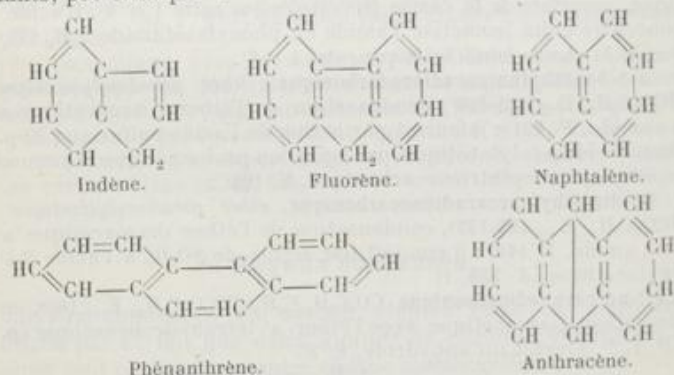
Benzocycloheptanone $C_6H_4 \begin{matrix} \text{[1]CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{[2]CO.CH}_2 \end{matrix} \text{CH}_2$, E. 270°, condensation du chlorure d'acide δ -phénylvalérique à l'aide d' $AlCl_3$; son oxime, F. 109°, fournit par réduction le benzo- α -aminocycloheptane, dont le chlorhydrate se dédouble

sous l'action de la chaleur en NH_4Cl et **benzocycloheptène** $C_6H_4 \begin{matrix} \text{[1]CH}_2\text{—CH}_2 \\ \text{[2]CH=CH} \end{matrix} \text{CH}_2$, E. 234°; ce dernier composé se dédouble enfin lui-même par oxydation en fournissant l'acide o-carboxyphénylbutyrique (p. 397) (C. 1903 I, 586, 882).

Benzocycloheptadione $C_6H_4 \begin{matrix} \text{[1]CO.CH}_2 \\ \text{[2]CO.CH}_2 \end{matrix} \text{CH}_2$, F. 46°; elle a été obtenue par dédoublement cétonique de l'éther phtalylglutarique $C_6H_4 \begin{matrix} \text{[1]CO.CH(CO}_2R) \\ \text{[2]CO.CH(CO}_2R) \end{matrix} \text{CH}_2$ qui résulte lui-même de la condensation de l'éther phtalique avec l'éther glutarique à l'aide d'éthylate de sodium (B. 32, 2227).

Benzocycloheptadiénone $C_6H_4 \begin{matrix} \text{[1]CH:CH} \\ \text{[2]CH:CH} \end{matrix} \text{CO}$, F. 67°; on l'obtient à partir de l'acide bibasique correspondant, F. 210°, dont l'éther diéthylique, F. 95°, prend naissance par condensation de l'aldéhyde o-phtalique avec l'éther acétone-dicarbonique à l'aide de diéthylamine. Les *cétone homologues de la benzocycloheptadiénone* s'obtiennent par condensation de l'aldéhyde o-phtalique avec la méthyléthylcétone, la diéthylcétone, la dibenzylcétone, etc... à côté des *acylhydrindones* (p. 689). Le sodium et l'alcool les réduisent en *benzocycloheptanols* correspondants (A. 377, 1).

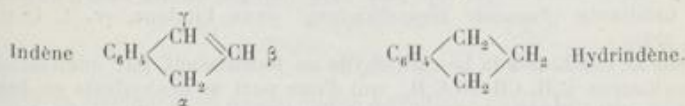
Les complexes que forment les noyaux benzéniques avec les noyaux pentatomiques et les noyaux benzéniques entre eux sont beaucoup plus importants, par exemple :



Bien que ces noyaux condensés conservent encore en général le caractère aromatique, ils jouissent cependant, de par leur structure propre, de toute une série de propriétés caractéristiques qui les distinguent des dérivés benzéniques vrais (v. naphtalène). Comme les carbures benzéniques homologues, ils conduisent finalement par oxydation appropriée à des acides benzèncarboniques. Les carbures fondamentaux de ces

divers groupes se rencontrent généralement, à côté du benzène, dans le goudron de houille d'où on les extrait en plus ou moins grandes quantités. Au point de vue industriel, deux d'entre eux jouissent d'une importance capitale : le naphthalène et surtout l'anthracène, carbure fondamental auquel se rattache l'alizarine.

1. Groupe de l'indène et de l'hydrindène.



L'indène tire son nom de l'étroite analogie de sa structure avec l'indol, composé connu de longue date (v. ce nom); sa formule ne diffère en effet de celle de l'indol que par substitution du groupement NH par le groupement méthylénique CH₂.

Indène C₉H₈, F. -2°, E. 182,3°, D₁₂ 1,0002, n_D²⁰ = 1,5773; on le rencontre à côté de la coumarone (v. ce nom) dont il se rapproche par certaines de ses propriétés (B. 28, 114), dans la fraction du goudron de houille passant entre 175-185°; on l'extrait de ce mélange par l'intermédiaire de son sel de sodium qui se forme par action du sodium ou de l'amidure de sodium à chaud (B. 42, 569, 572). On trouve également des quantités notables d'indène dans les produits de condensation qui résultent du refroidissement du gaz d'éclairage (B. 28, 1331). On l'obtient par distillation du sel de calcium de l'acide hydrindène-carbonique synthétique (p. 691) (B. 27, R. 463); le procédé de préparation le plus simple consiste à chauffer le chlorhydrate d'α-hydrindamine (p. 692) (C. 1900 I, 770). L'indène absorbe l'oxygène et se polymérise à la longue, sous l'influence de la chaleur ou de l'acide sulfurique concentré, en résine d'indène qui régénère partiellement l'indène par simple distillation en se décomposant d'autre part probablement en *truxène* (v. p. 692) et hydrindène (p. 691) (B. 33, 2257; 36, 640). L'indène fixe le brome et le chlore en fournissant des dibromo- et dichlorohydrindènes; il fixe également NOCl et N₂O₃ de la même manière que les terpènes (p. 523) en donnant un **nitroschlorure** et un **nitrosite**, α-, F. 108° (décomp.), β-, F. 136° (B. 28, 1331). Le sodium et l'alcool hydrogènent l'indène en hydrindène. Deux molécules d'indène se condensent au rouge en donnant naissance par départ de 4H au chrysène (p. 741).

Les atomes d'H du groupement CH₂ de l'indène jouissent d'une activité tout à fait comparable à celle du groupement CH₂ du cyclopentadiène (p. 17) si bien que l'indène peut être envisagé comme un benzo-cyclopentadiène. L'indène, comme nous avons eu déjà l'occasion de l'indiquer, fournit un sel de sodium par action du sodium ou de l'amidure de sodium. Il se combine à l'éther oxalique en présence d'éthylate de sodium en donnant naissance à l'éther indène-oxalique (p. 690) et se condense avec les aldéhydes en milieu alcalin en conduisant à des carbures fortement colorés, dérivés du benzofulvène

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \\ C=CH_2 \\ \diagdown \\ CH \\ \diagup \\ CH \end{matrix}$ (v. p. 17). Les alcoylhalogènes réagissent à chaud en présence de la potasse caustique en fournissant des mono- et dialcoylindènes. Le benzylidène-indène (v. plus loin) conduit, par hydrogénation à l'aide d'amalgame d'aluminium, à un benzylindène qui, par suite de la facilité avec

laquelle il se combine à la benzaldéhyde, doit être envisagé comme un γ -benzylindène $C_6H_5 \begin{array}{l} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2C_6H_5 \\ \text{CH} \end{array}$; il est intéressant de remarquer que ce benzylindène est identique à l' α -benzylindène $C_6H_5 \begin{array}{l} \diagup \\ CH \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} CH \\ CH_2C_6H_5 \end{array}$, obtenu par

benzylation directe de l'indène. Il n'existe donc pas en réalité d'isomérisie entre les α - et les γ -alcoylindènes, ce que l'on peut expliquer par l'hypothèse d'une double liaison oscillante (*fließende Doppelbindung*) dans l'indène (v. t. I, p. 51) (A. 347, 249).

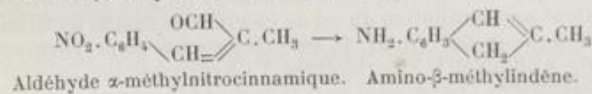
L'indène se combine à la benzaldéhyde en fournissant par adolisation un oxybenzylindène $C_9H_7 \cdot CH(OH)C_6H_5$, qui d'une part se déshydrate en benzylidène-indène $C_9H_6 : CHC_6H_5$, F. 88°, feuilletés jaunes, et se combine, d'autre part, à une deuxième molécule de benzaldéhyde en donnant naissance à l'oxybenzylbenzylidène-indène $C_9H_7 \cdot CH(OH)C_6H_5 : CHC_6H_5$, F. 135°, cristaux jaunes. Cinnamylidène-indène $C_9H_6 \cdot CH : CH : CHC_6H_5$, F. 190°, aiguilles jaune rouge.

Bz⁽¹⁾-Bromindène C_9H_7Br (C₇H₅), E. 243°; il s'obtient par action du brome sur l'hydrindène (B. 26, 2254) et conduit par oxydation à l'acide bromophtalique.

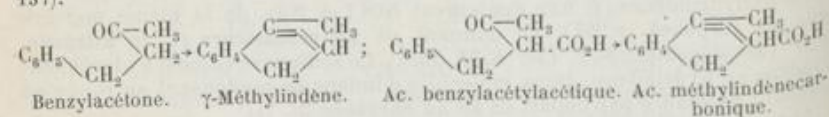
On obtient synthétiquement des dérivés de l'indène par des méthodes synthétiques qui rappellent jusqu'à un certain point les méthodes de synthèse des dérivés cyclopentaniques :

1. Les dérivés benzéniques renfermant le complexe $C_6H_5 \cdot C \cdot C \cdot CO$ se cyclisent par élimination d' H_2O avec formation de dérivés de l'indène :

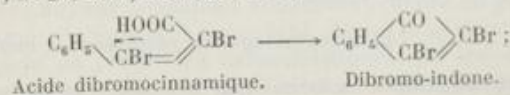
a) Les aldéhydes nitro- α -alcoylcinnamiques donnent naissance par réduction à des amino- β -alcoylindènes (B. 22, 1830) :



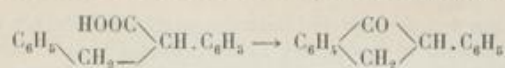
De la même manière, la benzylacétone et l'éther benzylacétylacétique fournissent par action de l'acide sulfurique à chaud respectivement le γ -méthylindène et l'acide γ -méthylindène- β -carbonique (B. 20, 1574; A. 247, 157).



b) Les acides cinnamiques substitués donnent naissance par action de P_2O_5 ou de l'acide sulfurique à chaud (C. 1900 II, 1276) à des dérivés de l'indone; de la même manière, les acides hydrocinnamiques halogénés, nitrés ou alcoylés aussi bien dans la chaîne que dans le noyau fournissent des dihydro-indones; l'acide cinnamique et l'acide hydrocinnamique eux-mêmes, pas plus que l'aldéhyde cinnamique, ne donnent lieu à cette réaction (A. 247, 140; B. 25, 2095, 2129; 31, 2095) :

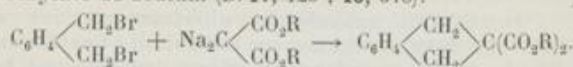


¹ Le préfixe Bz indique que la substitution porte sur le noyau benzénique.

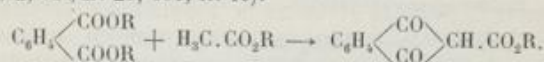


Acide α -phénylhydrocinnamique. β -Phénylhydrindone.

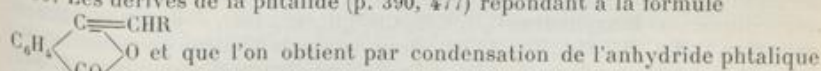
2. Les dérivés de l'hydrindène s'obtiennent de la même manière que les dérivés tétra- et pentaméthyléniques (p. 6) par condensation des dérivés halogénés xylyléniques avec l'éther malonique et l'éther acétylacétique en présence d'éthylate de sodium (B. 17, 125 ; 18, 378).



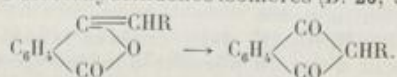
3a. A la condensation oxalacétique qui donne naissance aux dérivés pentaméthyléniques (p. 5) correspond la formation des α, γ -dicétohydrindènes par condensation de l'éther o-phthalique avec les éthers sels ou avec les cétones (A. 252, 72 ; B. 27, 104, R. 19).



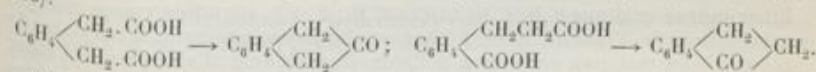
3b. Les dérivés de la phtalide (p. 390, 477) répondant à la formule



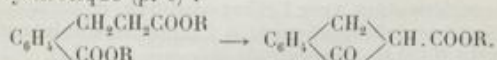
et que l'on obtient par condensation de l'anhydride phtalique avec les acides acycliques se transforment par action des alcoolates de sodium en dérivés sodés des dicétohydrindènes isomères (B. 26, 954, 2576 ; 39, 2202) :



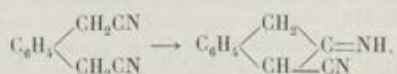
4a. A la cyclisation des acides bibasiques de la série adipique (p. 7) correspond de même la formation d'hydrindones par distillation des sels des acides o-phénylénédiacétique et o-carboxyhydrocinnamique (B. 26, 222, R. 708).



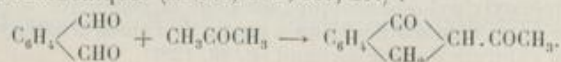
4b. Les éthers des acides hydrindonecarboniques prennent naissance par action du sodium et de l'éthylate de sodium sur les éthers des acides o-phénylénédiacétique ou o-carboxyhydrocinnamique, cyclisation analogue à la cyclisation acétylacétique (p. 5) :



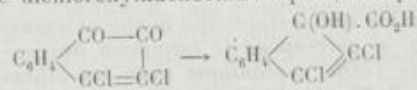
On obtient de la même manière, par action de l'éthylate de sodium sur l'o-phénylénédiacétonitrile, l' α -cyano- β -iminohydrindène (v. p. 23) (C. 1908 I, 1274) :



5. Les dérivés de l'hydrindone prennent naissance par condensation alcaline de l'aldéhyde o-phthalique (p. 379) avec les méthylcétones et les acides méthylcétoncarboniques (A. 347, 112 ; 369, 287) :



6. La formation des dérivés de l'indène à partir des dérivés naphthaléniques est particulièrement remarquable et correspond à la transformation d'un noyau benzénique hexatomique en un noyau pentatomique, transformation analogue à celle des dérivés benzéniques en dérivés pentaméthyléniques (p. 50) et de la phénanthrènequinone, etc..., en dérivés fluoréniques (p. 747). Ces réactions s'effectuent par action du chlore ou de l'acide hypochloreux sur les naphthols, les naphthoquinones, les aminonaphthols, etc... (v. p. 702). Il se forme tout d'abord des dérivés cétoniques de l'hydronaphtalène renfermant les complexes CO.CO ou CO.CCl₂, qui subissent ultérieurement une rupture de la chaîne (B. 20, 2890; 21, 2719). C'est ainsi que la dichloro-β-naphthoquinone donne naissance à l'acide dichloroxyindénecarbonique (transposition benzilique) :



Dichloro-β-naphthoquinone. Ac. dichloro-oxy-indénecarbonique.

Dérivés de l'indène. — γ(α)-**Méthylindène** C₉H₈:C₁₀H₈.CH₃, F. 206°; on l'obtient par méthylation de l'indène ou synthétiquement à partir de la benzylacétone ou enfin par élimination de CO₂ dans la molécule de l'acide γ-méthylindénecarbonique. γ(α)-**Benzylindène** C₉H₈:C₁₀H₈.CH₂C₆H₅, E. 13 184°, v. p. 688. α,γ-**Dibenzylindène** C₉H₈:C₁₀H₈(CH₂C₆H₅)₂, F. 63°, benzylation de l'indène ou réduction du benzylbenzylidène-indène, F. 137°, à l'aide d'amalgame d'aluminium (A. 347, 262). 1,2,3-**Triphénylindène**, F. 135°, v. C. 1908 II, 1736. 1,1,3-**Triphénylindène**, F. 133° (B. 39, 1030). Bz-**Amino-β-méthyl-, -éthyl-, isopropylindène**, F. 98°, 89°, 84°; mode de formation 1a, p. 688.

β-**Nitro-indène** C₉H₇:C₁₀H₇.NO₂, F. 141°, cristaux jaunes; on l'obtient par distillation à la vapeur d'eau du nitrosite d'indène (p. 687); la poudre de zinc et l'acide acétique le réduisent en β-hydrindone-oxime (A. 336, 1).

Acide β-indénecarbonique C₉H₇:C₁₀H₇.COOH, F. 222-230°, action du brome sur l'acide hydrindénecarbonique (p. 691). **Acide γ-méthyl-β-indénecarbonique**, F. 209°, à partir de l'éther benzylacétylacétique.

Éther indène-oxalique C₉H₇:C₁₀H₇.COCOOC₂H₅, F. 87°, aiguilles rouge orangé, condensation de l'indène avec l'éther oxalique en présence d'éthylate de sodium; il fournit par réduction à l'aide d'amalgame d'aluminium l'**éther indène-oxycacétique** C₉H₇:C₁₀H₇.CH(OH)CO₂C₂H₅, E. 13 172°, qui donne lui-même naissance, par saponification et déshydratation, à l'**acide benzofulvénecarbonique** C₉H₇:C₁₀H₇:CHCO₂H, Pt. de décomp.: 175°, feuilletés jaune orangé. Ce dernier acide fournit par réduction l'**acide indène-acétique** C₉H₇:C₁₀H₇.CH₂CO₂H, F. 96°, qui, par condensation avec l'éther oxalique, réduction, saponification et déshydratation, conduit finalement à l'**acide benzofulvénecarboxycacétique** C₉H₇:C₁₀H₇:CHCO₂H)CH₂CO₂H, F. vers 245° (décomp.) (A. 347, 275).

Acide β,γ-dichloro-α-oxyindénecarbonique, F. 100°, à partir de la β-dichloronaphthoquinone (v. plus loin); l'acide chromique l'oxyde en dichlorindone, l'acide sulfurique concentré à chaud le transforme en acide chlorindone-carbonique (B. 28, R. 279).

β,γ-**Diphénylindone** C₉H₇ $\begin{array}{l} \diagup \text{C(C}_6\text{H}_5) \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C(C}_6\text{H}_5)$, F. 151°, cristaux rouge grenat; on l'obtient à côté d'acide triphénylacrylique (p. 667) par condensation du chlorure de benzophénone avec l'éther phénylacétique; elle donne naissance par réduction au triphénylpropane, par fusion avec la potasse caustique à l'acide α,β-diphénylvinyl-α-benzoïque; on peut la régénérer à partir de ce dernier acide aussi bien d'ailleurs qu'à partir de l'acide triphénylacrylique, par action du chlorure de zinc à chaud (B. 30, 1281).

β -Phényl-o-, m- et p- nitro-indone $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CO} \end{array}\right\rangle\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$, F. 139°, 205° et 215-217°, à partir des acides o-, m- et p-nitrophényl- α -phénylcinnamique (C. 1900 II, 1276).

Acide indone- β -acétique $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CO} \end{array}\right\rangle\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, F. 99°, prismes jaune citron ; on l'obtient par action de SO_2H_2 concentré sur l'acide phénylitaconique (p. 476) ; l'action prolongée de SO_2H_2 l'isomérisé en lactone saturée incolore, F. 123° (B. 41, 3983). **Acides γ -méthyl-, γ -phényl-indone- β -acétique et β -phénylindone- β -propionique**, F. 155°, 167° et 168° ; ces acides prennent naissance dans les mêmes conditions que le précèdent à partir de l'acide méthylphénylitaconique (F. 183°) (p. 476), de l'acide diphenylitaconique (p. 631) et de l'acide α -méthyl- γ -diphénylitaconique.

γ -Bromindone $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, F. 64°, β , γ -dichloro- et dibromindone $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}$, F. 90° et 123° ; on les obtient synthétiquement à partir des acides monobromo-, dichloro- et dibromocinnamiques (B. 32, 2477 ; 33, 2426) ; l'atome d'halogène en β peut dans ces diverses combinaisons être facilement substitué sous l'influence de la soude caustique à chaud ou des amines grasses ou aromatiques par OH ou NHR ; β -chloro- et β -bromo- γ -oxyindone, F. 114° et 119° ; γ -amino-indone, F. 203° (décomp.) ; elle conduit par action de l'acide chlorhydrique au dicétohydrindène (p. 693). De même, ces dérivés peuvent facilement se combiner par un de leurs atomes d'halogène aux éthers maloniques, acétylacétiques sodés, etc... Les combinaisons qui prennent naissance ($\text{C}_6\text{H}_3\text{BrO}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, F. 130°, ($\text{C}_6\text{H}_3\text{BrO}\cdot\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, E. 81°, sont faiblement colorées en jaune, leurs solutions alcalines sont, par contre, rouge cochenille (B. 31, 2079, 2903 ; 33, 2418, 2425). Action des alcoolates de sodium sur les dichloro- et dibromo-indones, v. B. 35, 2938).

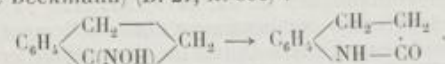
Perchlorindone $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, F. 149° ; on l'obtient par une réaction remarquable en chauffant avec une solution d'acétate de soude un dérivé penténique monocyclique, l'acide hexachloro-oxycyclopentènegcarbonique, produit de dédoublement de l'hexachlorocyclohexènedione (A. 367, 4).

Dérivés de l'hydrindène. — **Hydrindène** $\text{C}_8\text{H}_8\text{C}_2\text{H}_2$, huile, E. 177° ; on l'obtient par réduction de l'indène à l'aide de Na et d'alcool ; il se rencontre également dans la fraction cumène du goudron de houille d'où on peut l'extraire par l'intermédiaire de son acide sulfonique (B. 33, 735 ; 34, 1257) ; sous l'influence de l'hydrogène en présence de nickel divisé à chaud, il fournit l'octohydrindène C_8H_{16} , E. 164° (C. 1903 II, 989). **Dichloro- et dibromohydrindène** $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2$, $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2$, huile et F. 32° ; ils se transforment lorsqu'on les chauffe avec de l'eau en chloro- et bromoxyhydrindènes, F. 129° et 131°, qui, à leur tour, conduisent par action de l'ammoniaque à froid à l'aminooxyhydrindène, F. 133° ; l'aminooxyhydrindène lui-même traité par l'acide nitreux donne naissance au β , γ -dioxyhydrindène, *hydrindèneglycol* $\text{C}_8\text{H}_8\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2$, E. 99°, que l'on peut obtenir d'autre part par oxydation permanganique de l'indène (B. 26, 1539 ; 32, 30).

Acide hydrindène- β -carbonique $\text{C}_8\text{H}_8(\text{CH}_2)_2\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, F. 130° ; il se transforme par distillation de ses sels en indène, par action du brome en acide indène-carbonique, KMnO_4 l'oxyde en acide phtalonique (p. 436). Il prend naissance par élimination de CO_2 à partir de l'acide hydrindène β -dicarbonique, F. 199°, dont l'éther s'obtient synthétiquement par condensation du bromure de xylène avec l'éther malonique ; le bromure de xylène se condense, d'autre part, avec l'éther acétylacétique en conduisant à l'éther acétylhydrindènegcarbonique $\text{C}_8\text{H}_8(\text{CH}_2)_2\text{C}\left\langle\begin{array}{l} \text{COCH}_3 \\ \text{CO}_2\text{R} \end{array}\right\rangle$. **Acide γ -méthylhydrindène- β -carbonique** F. 86°, v. C. 1906 I, 1699.

Hydrindène- β -méthyl-, éthyl- et -phénylcétone; distillation des sels mixtes de Ca de l'acide hydrindènegcarbonique avec l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide benzoïque (B. 26, 1339).

α -Hydrindone, α -indanone $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \text{CH}_2$, F. 41°, E. 244°; on l'obtient par distillation sèche de l'acide *o*-carboxyhydrocinnamique (p. 397), par action de l'acide chlorhydrique concentré à chaud sur l'éther *o*-cyanhydrocinnamique (p. 397) ainsi que par action de $AlCl_3$ sur le chlorure d'acide β -phénylpropionique (A. 376, 271). Phénylhydrazone, F. 131°. L'oxime, F. 146°, se transforme par réduction en α -aminohydrindène, *hydrindamine*, E. 220°, dont le chlorhydrate se décompose presque intégralement sous l'action de la chaleur en chlorure d'ammonium et indène et fournit par action du nitrite de potassium l' α -oxyhydrindène, F. 34° (B. 26, R. 708; C. 1899 II, 252; 1900 I, 770). Sous l'influence de PCl_5 , l' α -hydrindone-oxime se transforme en hydrocarbostyryle (transposition de Beckmann) (B. 27, R. 598):



Hydrindone-azine $C_6H_4:N:N:C_6H_4$, F. 165°, action de l'hydrazine sur l'oxime; l'acide nitreux réagit sur l'hydrindone en fournissant l'isonitrosohydrindone $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{NOH} \end{matrix}$, F. 210° (décomp.), qui donne avec la phénylhydrazine une osazone, F. 229°, isomère de la dihydrazone (v. plus loin), obtenue à partir de l' α, γ -dicétohydrindène. L'isonitrosohydrindone donne naissance par réduction à la β -amino- α -hydrindone (B. 29, 2605, R. 869; C. 1897 I, 860), par action de SO_2H_2 concentré à l'acide homophthalamique (transposition de Beckmann) (C. 1907 I, 727). L' α -hydrindone se combine à la benzaldéhyde (comp. B. 34, 412) en fournissant un dérivé benzylidénique $C_6H_4O:CHC_6H_5$, cristaux jaunes, F. 114°, que l'on obtient également par action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide α -benzylcinnamique (p. 674); 2 molécules d'hydrindone se condensent avec formation d'anhydrobishydrindone $C_6H_4O:C_6H_4$, E. 143° qui, par condensation ultérieure, fournit un carbure, le *truxène* ($C_{16}H_{14}$) (v. p. 687) (C. 1894 II, 92; B. 31, 720; 33, 3085; 36, 645). L' α -hydrindone se condense avec l'aldéhyde *o*-phthalique (p. 379) en fournissant l'isonaphtofluorénone $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \diagdown \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \text{CO}$ (p. 766) (A. 369, 288).

Par action de la chaleur sur les acides *o*-, *m*- et *p*-méthylhydrocinnamiques, on obtient les *o*-, *m*- et *p*-méthyl- α -hydrindones dont la constitution résulte de l'oxydation des différents acides méthyl-*o*-phthaliques. Les Bz-chloro-, bromo-, iodo- et nitrosohydrindones se comportent d'une manière analogue (B. 25, 2095).

β -Méthyl- α -hydrindone, E. 168° (C. 1902 I, 661) et β -phényl- α -hydrindone, F. 78°; elles prennent naissance à partir des acides α -méthyl- et α -phénylhydrocinnamiques; par agitation de sa solution étherée avec une solution de soude caustique, la β -phénylhydrindone se transforme d'une part en β -phényloxyhydrindone, F. 129°, d'autre part, par ouverture de la chaîne, en acide désoxybenzoïne-*o*-carbonique $C_6H_4(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COC}_6H_5$ (p. 664) (B. 26, 2095). γ -Phényl- α -hydrindone, F. 78°; on l'obtient par action de SO_2H_2 sur l'acide β, β -diphénylpropionique ou par condensation du chlorure d'acide cinnamique avec le benzène en présence de $AlCl_3$ (B. 26, 2128; C. 1910 II, 570).

β, β -Diméthyl- α -hydrindone $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix} \text{CO}$, F. 45°, action de $AlCl_3$ sur le

chlorure d'acide α, α -diméthyl- β -phénylpropionique ou méthylation de l' α -hydrindone à l'aide de NaNH_2 et CH_3I ; lorsqu'on la chauffe avec NaNH_2 en solution benzénique, sa chaîne s'ouvre avec formation d'amide de l'acide α, α -diméthyl- β -phénylpropionique. β, β -Diéthyl- α -hydrindone, F. 7°, E.₁₃ 138° (C. 1910 II, 39).

Tétrachloro- α -hydrindone $\text{C}_6\text{H}_4\text{:C}_2\text{Cl}_4\text{O}$, F. 108°, produit de fixation du chlore sur la dichloro-indone (p. 691); il fournit par ouverture de la chaîne sous l'influence d'une solution alcoolique de soude l'acide o-trichlorovinylbenzoïque (p. 453). **Acide chlorodibromhydrindone- γ -carbonique** $\text{C}_6\text{H}_4\text{:C}_2\text{ClBr}_2\text{O}$ (COOH), F. 171°, action du brome sur l'acide chlorindone- γ -carbonique (p. 690); il conduit, d'une manière analogue par ouverture de la chaîne, à l'acide bromochlorométhylènehomophthalique (p. 701, 702).

β -Nitro- α -hydrindone $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH.NO}_2$, aiguilles jaune soufre, F. 117°

(décomp.), condensation de l'aldéhyde o-phthalique avec le nitrométhane en présence d'éthylate de sodium (A. 377, 45).

β -Hydrindone, β -indanone $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{CO}$, F. 61°, E. 220-225° (décomp.); on l'obtient par distillation de l'o-phénylénédiacétate de chaux (p. 689) et par action de l'acide sulfurique à chaud sur l'hydrindène-glycol (p. 691) ou sur l'éther oxyde monométhyle correspondant; hydrazone, F. 120°. L'oxime, F. 155°, se réduit en β -aminohydrindène (B. 26, R. 709); diisonitroso- β -hydrindone $\text{C}_6\text{H}_4[\text{C}(\text{NOH})_2\text{CO}]$, F. 233° (décomp.). La β -hydrindone se condense aussi facilement que l' α -hydrindone et que le dicétohydrindène en anhydro-bis- β -hydrindone $\text{C}_6\text{H}_4\text{O:C}_6\text{H}_4$, F. 170° (B. 32, 28).

Tétrachloro- β -hydrindone $\text{C}_6\text{H}_4\text{:C}_2\text{Cl}_4\text{O}$, F. 98°; on l'obtient par action du chlorure de chaux sur le tétrachloro-2,3-dicétotétrahydronaphtalène (p. 702).

Monobromo-, α, γ -dibromo- et tétrabromohydrindone, F. 91°, 111°, 173°, bromuration de la β -hydrindone en solution benzénique. Les tétrachloro- et tétrabromohydrindones se transforment, lorsqu'on les chauffe avec les alcalis, en acide phthalidécabonique (p. 436) (transposition benzilique) (A. 334, 346; C. 1908 II, 1183).

β -Acétyl- et β -benzoyl- α -hydrindone, F. 76° et 98° (A. 347, 112); **acide α -hydrindone- β -oxalique**, F. 212°, mode de formation 5, p. 689 (A. 369, 287).

α, γ -Dicétohydrindène, α, γ -indanedione $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CH}_2$, F. 130° (décomp.); on le prépare à partir de l'acide correspondant (p. 694); formation par action de l'acide nitreux sur l' α -naphtoquinone, v. p. 702; l' α, γ -dicétohydrindène s'obtient sous forme d'aiguilles incolores, solubles en jaune dans les alcalis; les atomes d'H des groupements méthylène qui se trouvent compris entre les deux groupements cétoniques jouissent de propriétés acides. Avec la phénylhydrazine, il fournit une monohydrazone, F. 163° et une dihydrazone $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C:NNHC}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$, F. 171°; il se combine au chlorure de diazobenzène en fournissant la monohydrazone d'un tricétohydrindène $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C:NNHC}_6\text{H}_5$ qui prend également naissance par dédoublement à l'aide de phénylhydrazine du benzylidenedicétohydrindène $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5$, produit de condensation de la benzaldéhyde avec le dicétohydrindène. **3,4-Dioxybenzylidenedicétohydrindène**, F. 257°, matière colorante sur mordants qui se forme par condensation de l'aldéhyde protocatéchique avec le dicétohydrindène (B. 30, 1185); les p-aminobenzaldéhydes donnent également naissance à des matières colorantes fortement basiques; l'o-aminobenzaldéhyde fournit la

quinolène-phénylène-cétone $\text{C}_6\text{H}_4\left\{ \begin{array}{l} [1]\text{CH}=\text{C}— \\ [2]\text{N}—\text{C}.\text{CO} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_4$, F. 175° (B. 34, 2467). L'indanedione se condense avec l'éther orthoformique en conduisant à des com-

binaisons $C_6H_4(CO)_2C:CHOH$ et $C_6H_4(CO)_2C:CH.CH(CO)_2C_6H_5$; ce dernier composé traité par l'ammoniaque fournit la dibenzoylène-pyridine $CO-C.CH:C-CO$

(C. 1903 II, 950). L'indanedione se combine à l'éther $C_6H_4.C.N : C-C_6H_5$

éthoxyméthylène-acétylacétique (t. I) en conduisant à l'éther indanedione-méthénylacétylacétique $C_6H_4(CO)_2CH.CH:C(COCH_3)CO_2C_2H_5$, F. 118°, que les alcalis concentrés condensent avec formation d'acide 3-oxydiphénylène-cétone-2-carbonique (p. 748) (C. 1905 I, 849). Le dicétohydrindène soumis à l'action directe de la chaleur ou de l'eau à l'ébullition donne naissance

à l'anhydrobisdicétohydrindène, *biindone* $C_6H_4(CO)_2C=C \begin{matrix} C_6H_4 \\ CH_2 \end{matrix} CO$; ce dernier

composé fournit des dérivés métalliques fortement colorés; chauffé avec les amines aromatiques, il se déshydrate en donnant naissance à des matières colorantes d'un beau bleu, telles que la cérulignone (p. 599) (B. 30, 3137); la phénylhydrazine le dédouble en deux molécules de dicétohydrindène-dihydrazone (A. 277, 362; B. 34, 3269). L'anhydrobisdicétohydrindène est susceptible de se condenser ultérieurement en composés à poids moléculaire plus élevé (B. 31, 2935; 33, 2433).

β -Méthylidicétohydrindène $C_6H_4(CO)_2CHCH_3$, F. 85°; on l'obtient à partir de l'acide correspondant ainsi que par transposition de l'éthylidène-phtalide (p. 470, 689); son dérivé sodé traité par l'iodure de méthyle fournit le **β -diméthylidicétohydrindène** $C_6H_4(CO)_2C(CH_3)_2$, que l'on peut également obtenir par action de CH_3I sur le sel disodé de l'acide dicétohydrindénecarbonique. **β -Phénylidicétohydrindène**, F. 145°; on l'obtient à partir de la benzylidène-phtalide. L'*iséthinediphtalyle* qui se forme d'une manière analogue par transposition de l'éthinediphtalyle (p. 684) sous l'influence de l'alcoolate de sodium, F. au-dessus de 350°, aiguilles violettes, avait été primitivement envisagé comme le bisdicétohydrindène; des recherches récentes le font dériver d'un carbure $C_{16}H_{12}$, le naphtacène, renfermant deux noyaux naphthaléniques et

conduisent à lui attribuer la structure suivante: $C_6H_4 \begin{matrix} C(OH):C.CO \\ C(OH):C.CO \end{matrix} C_6H_4$

(B. 31, 4272). **β, β -Diéthylidicétohydrindone** $C_6H_4(CO)_2C(C_2H_5)_2$, E₁₀, 143-156°, oxime, F. 143°, condensation du chlorure de diéthylmalonyl avec le benzène en présence de $AlCl_3$ (A. 373, 291).

β -Dichlorodicétohydrindène $C_6H_4(CO)_2CCl_2$, F. 125°, action du chlore sur la γ -oxychlorindone (p. 691). La soude caustique étendue ouvre sa chaîne avec formation d'acide o-phtalique (B. 21, 491, 2380).

β -Bromodicétohydrindène $C_6H_4(CO)_2CHBr$, identique à la β -bromo- γ -oxyindone (p. 691); on l'obtient également par bromuration et saponification de l'éther dicétohydrindénecarbonique. Par action de l'eau à l'ébullition, il fournit le **dibromodicétohydrindène** $C_6H_4(CO)_2CBr_2$ (Constantes, v. aussi A. 322, 244) et finalement au **tridicétohydrindène** $C_6H_4(CO)_2[CH(CO)_2C_6H_5]$; ce dernier composé prend également naissance lorsqu'on fait agir l'iode sur l'éther dicétohydrindénecarbonique sodé; un excès d'iode conduit au **β -diiododicétohydrindène** $C_6H_4(CO)_2CI_2$ (B. 33, 2433; 34, 2445).

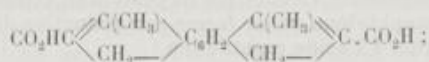
Ether dicétohydrindénecarbonique $C_6H_4(CO)_2CH.CO_2R$, F. 75-78°, condensation de l'éther phtalique avec l'éther acétique sous l'influence des alcoolates de sodium; il se transforme très facilement en dicétohydrindène aussi bien d'ailleurs que l'acide correspondant qui se forme par transposition de l'acide phtalylacétique (p. 477) (B. 26, 934).

Ether β -méthylidicétohydrindénecarbonique $C_6H_4(CO)_2C(CH_3)CO_2R$, F. 75-78°, condensation de l'éther phtalique avec l'éther propionique. Autres dérivés

du dicétohydrindène, v. *B.* 31, 2084. **Formyldicétohydrindène, dicétohydrindène-aldéhyde** $C_8H_6(CO)_2CH.CHO$, F. 139° (v. *M.* 31, 62).

β-Acétyle- et **β-benzoyldicétohydrindène** $C_8H_6(CO)_2CH.COR$, F. 110° et 108°, condensation de l'éther phtalique avec l'acétone et l'acétophénone; les alcalis semblent les dédoubler très facilement (*B.* 27, 104).

Indacène, combinaison tricyclique résultant de la soudure d'un noyau benzénique avec deux noyaux cyclopenténiques; l'acide sulfurique à 80 p. 100 transforme l'éther m-xylylènediacétylacétique en acide diméthylindacène-carbonique :



l'éther pyromellique se condense avec l'éther acétique en présence de sodium en donnant naissance à l'éther **tétracétohydrindacènedicarbonique** $CO_2RCH(CO)_2C_6H_2(CO)_2CHCO_2R$ (*B.* 34, 2779).

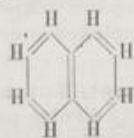
Fluorène. Le fluorène est un dibenzopentène résultant de la soudure du noyau penténique avec deux noyaux benzéniques. Ce carbure sera étudié en même que le chrysène-fluorène et le picène-fluorène au chapitre des noyaux condensés du groupe du phénanthrène (p. 734-741), du chrysène et du picène avec lesquels les composés précédents présentent des relations étroites.

2. Groupe du naphtalène.

Le naphtalène $C_{10}H_8$ a été extrait des produits de distillation du goudron de houille par Gardén en 1816; il possède de grandes analogies avec le benzène dont il diffère toutefois essentiellement par sa composition centésimale. On l'obtient comme le benzène par action de la chaleur au rouge sur un certain nombre de combinaisons organiques, ce qui explique sa présence dans le goudron de houille. Par substitution des atomes d'hydrogène, le naphtalène fournit toute une série de dérivés tout à fait analogues aux dérivés benzéniques correspondants. Nous n'étudierons que les termes les plus importants parmi les nombreux dérivés du naphtalène.

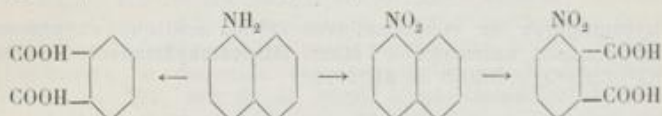
Constitution du noyau naphtalénique.

Les propriétés caractéristiques du naphtalène s'expliquent aisément à l'aide de la formule d'Erlenmeyer sen. (*A.* 137, 346) :



La naphtalène résulte de la soudure de 2 noyaux benzéniques ayant en commun deux atomes de carbone en position ortho. Cette formule a été démontrée par Graebe en 1866 (*A.* 149, 20).

L'existence d'un noyau benzénique dans la molécule du naphthalène résulte de la propriété que possède le naphthalène de s'oxyder en acide phtalique (p. 41, 388). L'oxydation de la dichloronaphtoquinone $C_{10}H_6Cl_2O_2$ conduit également à l'acide o-phtalique; d'autre part le tétrachloronaphtalène que l'on obtient par action de PCl_5 sur la dichloronaphtoquinone conduit par oxydation à l'acide tétrachloro-o-phtalique. C'est donc le noyau benzénique oxydé dans ce dernier cas qui dans le premier cas, était resté inattaqué. Le nitronaphtalène fournit une démonstration tout à fait analogue que nous avons déjà citée (p. 42): le nitronaphtalène que l'on obtient par nitration du naphthalène se transforme, en effet, par oxydation en acide nitro-o-phtalique, tandis que l'aminonaphtalène qui se forme par réduction du nitronaphtalène conduit par oxydation à l'acide o-phtalique:



Il s'ensuit que le naphthalène doit résulter de l'association de deux noyaux benzéniques condensés symétriquement. Autres formules: formule centrique de Bamberger et formule d'Armstrong, v. B. 23, R. 337, 692; 24, R. 654-728; comp. A. 306, 136.

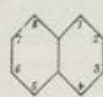


Bamberger.

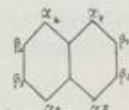


Armstrong.

Isoméries des dérivés naphthaléniques. — Les différents cas d'isomérie des dérivés naphthaléniques que la formule de Graebe permet de prévoir concordent avec la réalité des faits. On nomme les différents isomères de deux façons différentes:



ou



La substitution d'un atome d'H dans le naphthalène engendre deux isomères monosubstitués que l'on désigne sous les noms de dérivés α et β suivant que

le substituant est voisin du complexe



commun aux deux noyaux ou

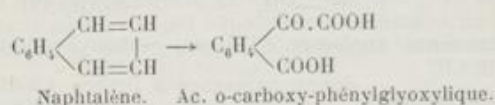
s'en trouve séparé par un groupement CH-. Les positions 1, 4, 5, 8 ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$), d'une part et 2, 3, 6, 7 ($\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$) d'autre part sont équivalentes. L'équivalence des quatre positions α a été mise en évidence par les travaux de Liebermann (A. 183, 254) et Atterberg (B. 9, 1736). La base sur laquelle reposent ces deux démonstrations est analogue à celle qui a permis d'établir l'équivalence des atomes d'hydrogène benzéniques (p. 34).

Pour déterminer la position d'un groupement substituant en α ou β , il suffit

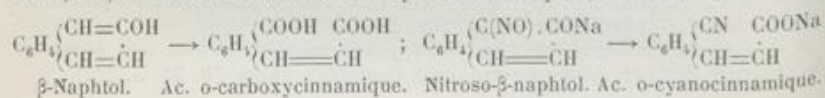
Ouverture du noyau naphthalénique.

Les agents d'oxydation énergiques oxydent le naphthalène et la plupart des dérivés naphthaléniques en les transformant par destruction d'un des noyaux benzéniques en acide o-phtalique et acides o-phtaliques substitués; l'oxydation se trouve facilitée par l'introduction d'un groupement NH_2 dans un des noyaux à oxyder (v. p. 696). Les naphthols et leurs dérivés chauffés avec les alcalis et les oxydes métalliques agissant comme oxydants se dédoublent en acide phtalique et acide benzoïque (C. 1903 I, 1106). On parvient dans un certain nombre de cas en diminuant l'énergie des oxydants à isoler les produits intermédiaires de l'oxydation ou de la rupture du noyau.

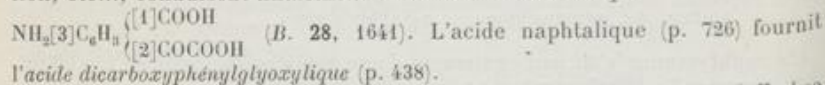
1. Ouverture du noyau par action des agents d'oxydation faibles. — a) Par oxydation permanganique, le naphthalène fournit à côté d'acide phtalique l'acide o-carboxy-phénylgyoxylique (p. 436) (B. 28, R. 490; 31, 369; C. 1907 II, 67):



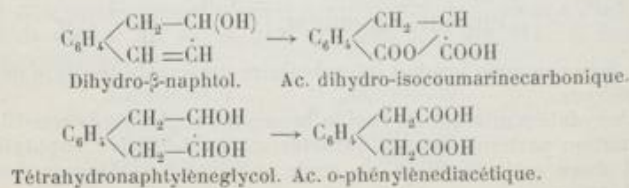
b) L' α - et le β -naphthol oxydés par le permanganate en solution alcaline donnent tous deux naissance à l'acide o-carboxyphénylgyoxylique; par oxydation ménagée du β -naphthol, on obtient à côté d'autres composés l'acide o-carboxycinnamique (p. 471) (M. 10, 115); on peut rapprocher de cette réaction la rupture du noyau du nitroso- β -naphthol sodé (p. 722) sous l'influence de la chaleur (250°) avec formation d'acide o-cyanocinnamique (C. 1901 I, 69):



L' α -nitronaphthalène oxydé par KMnO_4 fournit des composés qui par réduction, etc..., conduisent finalement à l'acide isatine-carbonique

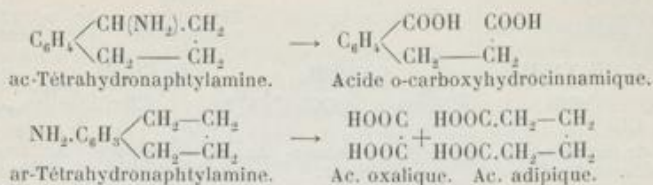


c) L'ouverture du noyau des dérivés hydronaphthaléniques (p. 730) s'effectue avec une facilité toute particulière: l'oxydation permanganique transforme le dihydro- β -naphthol en acide dihydro-isocoumarinocarbone, le bichromate de potassium oxyde à froid le tétrahydronaphtylène-glycol en acide phénylène-o-diacétique (p. 398) (B. 26, 1833):



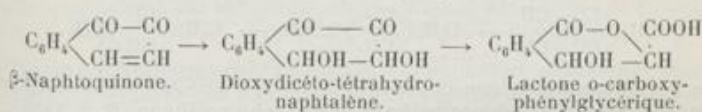
L'ac-tétrahydronaphtylamine fournit par oxydation permanganique l'acide o-carboxyhydrocinnamique (p. 397), l'ar-tétrahydronaphtylamine, par contre,

se dédouble par oxydation permanganique du noyau benzénique aminé en acide adipique et en acide oxalique (B. 22, 767) :

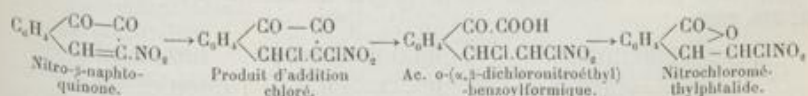


2. Ouverture du noyau naphthalénique par chloruration et oxydation. — On connaît un grand nombre de réactions tout à fait analogues à celles qui sont employées pour l'ouverture du noyau benzénique et qui permettent de réaliser, sous l'influence du chlore ou de l'acide hypochloreux, l'ouverture des noyaux de la β-naphtoquinone et de ses dérivés. On peut distinguer deux groupes de réactions suivant que le noyau naphthalénique s'ouvre tout d'abord en noyau indénique qui se rompt ultérieurement avec formation de dérivés o-disubstitués du benzène (dichloronaphtoquinone et 2,3 dioxynaphtalène, v. plus loin) ou, au contraire, que le dédoublement s'effectue directement sans donner naissance au noyau indénique (β-naphtoquinone et nitro-β-naphtoquinone; v. plus loin) (Zincke, B. 27, 2753, etc.).

Exemples : a) La β-naphtoquinone s'oxyde par action de l'acide hypochloreux en dioxydicéto-tétrahydronaphtalène qui, par ouverture du noyau, se transforme en lactone o-carboxyphénylglycérique (p. 436) (B. 25, 3599) :



b) Sous l'action du chlore, la nitro-β-naphtoquinone fournit tout d'abord un produit d'addition chloré qui se transforme facilement par ouverture du noyau en acide o-(α,β-dichloronitroéthyl)-benzoylformique; l'oxydation chromique transforme ce dernier acide par perte d'HCl et CO₂ en nitrochlorométhylphthalide que l'on peut obtenir aussi directement par action du chlore et de l'eau sur la nitroquinone (B. 25, R. 732) :



c) La 3,4-dichloro-β-naphtoquinone se transpose sous l'influence des alcalis en acide dichloroxy-indènedicarbonique (p. 690); le noyau de cet acide peut s'ouvrir : 1. par oxydation chromique avec formation de dichlorindone dont le produit d'addition chloré, la tétrachlorohydrindone, fournit par action de la soude caustique alcoolique, l'acide o-trichlorovinylbenzoïque; 2. par action de l'acide sulfurique, à 100-110°, qui le transforme en acide β-chlorindone-γ-carbonique; le produit d'addition bromé de ce dernier acide s'ouvre sous l'action des alcalis en conduisant à l'acide α-chlorobromométhylène-homophthalique (B. 28, R. 279) :

Les acides 1,3,6-et 1,3,8-naphtalènesulfoniques fondus avec la potasse caustique conduisent de la même manière au m-crésol (*Ch. Ztg.*, 1895, N° 48).

Naphtalène, naphthaline $C_{10}H_8$, F. 79°, E. 218°; il est contenu dans le goudron de houille d'où on l'extrait par cristallisation de la portion 180-300°. On le purifie par distillation à la vapeur d'eau et sublimation. Le naphtalène se trouve également contenu dans un certain nombre d'huiles essentielles (C. 1902 II, 1117; 1907 I, 1413). Il est difficilement soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'éther et l'alcool chaud; il cristallise et se sublime en feuillets brillants. La naphthaline est très volatile et possède une odeur caractéristique. Elle fournit avec l'acide pierique une combinaison double cristallisée $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, F. 149° (Fritzsche, J. 1857, 456); les m- et p-dinitrobenzènes, le trinitrobenzène, le trinitrotoluène, etc. fournissent des combinaisons doubles analogues.

La naphthaline est utilisée industriellement à la préparation de l'acide phtalique et d'un grand nombre de matières colorantes. On l'emploie également pour carburer le gaz à l'eau; par suite de ses propriétés fortement antiseptiques, ainsi que de son action stupéfiante sur les animaux inférieurs, elle est employée comme préservatif contre les moisissures, les gales, teignes, etc.

Le naphtalène fixe dans certaines conditions l'hydrogène et le chlore sur les doubles liaisons qu'elle renferme dans sa molécule; les combinaisons qui prennent ainsi naissance seront étudiées en même temps que les autres dérivés hydronaphtaléniques à la fin du chapitre consacré au groupe de la naphthaline. Les halogènes, l'acide nitrique, l'acide sulfurique réagissent sur la naphthaline comme sur le benzène en fournissant des dérivés de substitution halogénés, nitrés, sulfonés. Produits d'oxydation du naphtalène, v. p. 700.

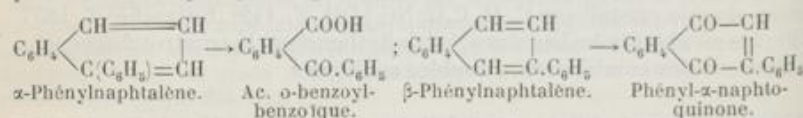
Carbures naphtaléniques homologues. — Les méthylnaphtalènes se rencontrent dans les goudrons de houille et dans les pétroles (C. 1898 I, 812; 1899 II, 118). Les alcoynaphtalènes s'obtiennent, d'autre part, par action des alcoylhalogènes et du sodium sur les bromonaphtalènes, par condensation des iodures ou bromures alcooliques avec la naphthaline en présence de $AlCl_3$, enfin par réduction des acylnaphtalènes à l'aide d'hydrogène en présence de Ni divisé à 180° ou de HI en présence de phosphore rouge (C. 1908 I, 2100; II, 948):

| | | | |
|--|---|-----------|-----------------|
| α -Méthylnaphtalène | $C_{10}H_7-\alpha-CH_3$ | F. - 20° | E. 240-243° |
| β -Méthylnaphtalène | $C_{10}H_7-\beta-CH_3$ | " + 32°,5 | " 241-242° (1). |
| 1,4-Diméthylnaphtalène | $C_{10}H_6-1,4-(CH_3)_2$ | liquide | " 262-264° (2). |
| α -Éthylnaphtalène | $C_{10}H_7-\alpha-C_2H_5$ | " | " 258° |
| β -Éthylnaphtalène | $C_{10}H_7-\beta-C_2H_5$ | F. - 19° | " 251° |
| α -n-Propylnaphtalène | $C_{10}H_7-\alpha-(CH_2)_2CH_3$ | liquide | " 274° |
| β -n-Propylnaphtalène | $C_{10}H_7-\beta-(CH_2)_2CH_3$ | " | " 278° |
| α -n-Butylnaphtalène | $C_{10}H_7-\alpha-(CH_2)_3CH_3$ | " | " 282° |
| β -n-Butylnaphtalène | $C_{10}H_7-\beta-(CH_2)_3CH_3$ | " | " 284° |
| α -Isobutylnaphtalène | $C_{10}H_7-\alpha-CH_2CH(CH_3)_2$ | " | " 137° (14 mm) |
| β -Isobutylnaphtalène | $C_{10}H_7-\beta-CH_2CH(CH_3)_2$ | " | " 112° (6 mm) |
| α -Phénylnaphtalène | $C_{10}H_7-\alpha-C_6H_5$ | F. 0° | " 325° |
| β -Phénylnaphtalène | $C_{10}H_7-\beta-C_6H_5$ | " 102° | " 347°. |

¹ B. 25, R. 857.

² B. 28, R. 619.

Les α -et β -phénylnaphtalènes s'obtiennent par condensation du chlorure de diazobenzène avec le naphthalène en présence de AlCl_3 ; le nitrophénylnaphtalène prend naissance d'une manière analogue, F. 129°, par condensation de la nitrophénylnitrosamine sodée avec le naphthalène (B. 29, 168; comp. p. 148). Le β -phénylnaphtalène se forme également lorsqu'on dirige à travers un tube au rouge un mélange de vapeurs de bromobenzène et de naphthalène, par condensation de 2 molécules de phénylglycol (p. 700) (B. 26, 1119, 1748) et par distillation sur la poudre de zinc de la β -phénylhydroxy- α -naphtoquinone (A. 296, 28). La constitution des deux phénylnaphtalènes isomères peut se déduire de l'examen de leurs produits d'oxydation: l' α -phénylnaphtalène conduit à l'acide *o*-benzoylbenzoïque, le β -phénylnaphtalène, par contre, à la phényl- α -naphtoquinone:



Carbures naphthaléniques éthyléniques, oléfine-naphtalènes. — α -Vinylnaphtalène C_{10}H_7 , $\text{CH}:\text{CH}_2$, E. 15, 137°, condensation du bromure d' α -naphtylmagnésium avec l'acétaldéhyde. α -Allylnaphtalène C_{10}H_7 , $\text{CH}_2\text{.CH}:\text{CH}_2$, E. 266°, condensation du bromure d'allyle avec le bromure d' α -naphtylmagnésium, la potasse alcoolique à chaud l'isomérise en α -propénylnaphtalène C_{10}H_7 , $\text{CH}:\text{CHCH}_3$, E. 10, 138°, qui prend naissance à partir de l' α -naphtalaldéhyde (p. 724), de l'anhydride propionique et du propionate de sodium par élimination de H_2O et CO_2 (C. 1897 II, 800; 1908 II, 1779). α - et β -Isopropénylnaphtalène C_{10}H_7 , $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$, α , E. 125°, β , F. 45-47°, E. 7, 139°; on les obtient par condensation des α - et β -naphtylméthylcétone (p. 724) avec CH_3MgI : la cétone β directement, la cétone α par action de l'anhydride acétique sur l' α -naphtyldiméthylcarbinol (p. 723) intermédiairement formé (C. 1901 I, 1321).

Dérivés de substitution des carbures naphthaléniques.

1. Dérivés halogénés du naphthalène. — Les dérivés halogénés du naphthalène prennent naissance: 1. par action directe des halogènes, 2. par dédoublement des sels de diazoïques obtenus à partir des aminonaphtalènes (p. 69); 3. par substitution à l'aide de PCl_5 des groupements OH , SO_3H -et NO_2 des naphtoles et des dérivés sulfonés ou nitrés correspondants du naphthalène. Cette dernière réaction peut être utilisée avec avantage à la fixation de la position ortho dans les acides naphthalène- et naphtoisulfoniques.

La liaison des halogènes et des autres groupements substituants tels que NO_2 - et SO_3H (v. B. 26, 3028) est en général moins solide dans les dérivés naphthaléniques que dans les dérivés benzéniques correspondants.

Fluoronaphtalènes $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}$, α -, E. 216°. β -, F. 59°, E. 213°.

Chloronaphtalènes $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}$, α -, E. 263°. β -, F. 56°, E. 265°: l' α -chloronaphtalène s'obtient: 1. par chloruration directe du naphthalène à l'ébullition; 2. par action de la potasse alcoolique sur le dichlorure de naphthalène; 3. par action de PCl_5 sur l'acide naphthalène- α sulfonique; 4. à partir de l' α -aminonaphtalène; le β -chloronaphtalène s'obtient à partir du β -aminonaphtalène ou du β -naphtol. Dichloronaphtalènes $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2$: les 10 isomères que la théorie

permet de prévoir sont connus : 1,2-, F. 35°, E. 281°; 1,3-, F. 61°, E. 289°; 1,4-, F. 68°, E. 287°; 1,5-, F. 107°; 1,6-, F. 48°; 1,7-, F. 62°, E. 286°; 1,8-, F. 83°; 2,3-, F. 120°; 2,6-, F. 135°, E. 285°; 2,7-, F. 114° (B. 24, 3475, R. 653, 704, 709; 26, R. 536). **Trichloronaphtalènes**, 14 isomères, v. B. 29, R. 227; C. 1897 II, 551.

Pentachloronaphtalène $C_{10}H_5Cl_5$, F. 168°, **perchloronaphtalène** $C_{10}Cl_8$, F. 203°, E. 403°.

Bromonaphtalènes $C_{10}H_7Br$, α -, F. 5°, E. 279°; β -, F. 59°, E. 282°. **Iodonaphtalènes** $C_{10}H_7I$, α -, E. 305°; β -, F. 54,5°. L' α -iodonaphtalène s'obtient également en ajoutant de l'iode dans une solution sulfocarbonique de mercure-dinaphtyle $Hg(C_{10}H_7)_2$ ainsi que par ioduration directe du naphtalène par l'iodure de soufre et l'acide nitrique (C. 1901 II, 750). **Bromoiodonaphtalènes**, v. B. 29, 1408. **Iodochlorures de naphtyle** $C_{10}H_7ICl_2$, **iodosonaphtalènes** $C_{10}H_7IO$, **iodylonaphtalènes** $C_{10}H_7IO_2$ et hydrate de naphtylphényliodonium $(C_{10}H_7)(C_6H_5)I.OH$, v. B. 29, 1573; 33, 692.

2. Nitronaphtalènes. — α -Nitronaphtalène $C_{10}H_7-\alpha-NO_2$, F. 61°, E. 304°. aiguilles jaunes; on l'obtient par action de l'acide nitrique à température ordinaire sur le naphtalène (comp. C. 1899 II, 707); PCl_5 à chaud le transforme en α -chloronaphtalène, l'oxydation chromique en acide α -nitronaphtalique; oxydation permanganique, v. p. 700. β -Nitronaphtalène, F. 79°, substitution du groupe NH_2 de la β -nitronaphtylamine par un atome d'H ou encore action de Cu_2O sur le nitrite de β -diazonaphtalène $C_{10}H_7.N_2.O.NO$ (B. 20, 1494; 36, 4157). Les α - et β -nitronaphtalènes chauffés avec une solution de potasse dans l'alcool méthylique s'isomérisent en conduisant, après toute une série de termes intermédiaires, aux 1,4- et 1,2-naphtoquinone-monoximes, puis aux 4,1- et 2,1-nitrosonaphtols (p. 722) (A. 355, 299). Le naphtalène, par nitration directe à des températures plus élevées fournit différents **dinitronaphtalènes**; séparation des dérivés 1,5- et 1,8-, v. B. 29, 1243, 1521; dérivé-(α)-1,5-, F. 216°; dérivé-(β)-1,8-, F. 170°; 1,6-dinitronaphtalène, F. 161°, à partir de la dinitro- β -naphtylamine (A. 335, 142). L'acide sulfurique fumant réagit à froid sur les trois dinitro-naphtalènes précédents en les isomérisant en nitro-p-nitrosonaphtols (A. 335, 139, 145). Par contre, les 1,5- et 1,8-dinitronaphtalènes fournissent, lorsqu'on les chauffe avec l'acide sulfurique fumant et de préférence en présence d'agents de réduction, à la *naphtazarine* ou dioxynaphtoquinone (p. 720 et B. 27, R. 959). Le 1,8-dinitronaphtalène chauffé avec KCN conduit au *naphtocyanate* de potassium $C_{20}H_{17}N_8O_4K$. Le 1,3-(γ)-dinitronaphtalène, F. 144°, s'obtient par désamidation (élimination du groupe NH_2) de l'aminodinitronaphtalène. On obtient également par nitration directe du naphtalène à basse température (— 50° à — 55°) différents dinitronaphtalènes (B. 26, R. 362). Par action prolongée du mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique fumants sur le naphtalène ou sur les dinitronaphtalènes (B. 28, 367), on obtient des **tri- et tétranitro-naphtalènes** se décomposant partiellement avec explosion violente sous l'influence de la chaleur.

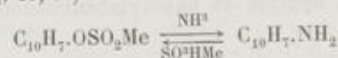
3. Nitrosonaphtalènes. — **Mononitrosonaphtalène** $C_{10}H_7.NO$, F. 89°, décomp. 134°; on l'obtient par action de $NOBr$ sur le mercure-dinaphtyle ou par oxydation à l'aide de Ag_2O ou PbO_2 de l' α -naphtylhydroxylamine (p. 708) (B. 41, 1937). **1,4-Dinitrosonaphtalène**, poudre détonant à 120°; il prend naissance par oxydation de l' α -naphtoquinone-dioxime (p. 722) à l'aide de ferriocyanure de potassium; on obtient de la même manière le 1,2-dinitrosonaphtalène, F. 127°, à partir de la β -naphtoquinone-dioxime (B. 19, 349; 21, 434; C. 1906 I, 1700).

4. Aminonaphtalènes, naphtylamines. — *a*) Amines primaires. Les naph-

tylamines s'obtiennent facilement, au contraire de ce qui a lieu pour les amines phénoliques, en chauffant les oxynaphtalènes ou naphhtols avec l'ammoniaque en présence de chlorure de zinc (p. 93).

On les obtient, en outre, en fondant les acides naphthalènesulfoniques avec l'amidure de sodium. Le naphhtalène lui-même, chauffé avec l'amidure de sodium à 220°, en présence de phénol agissant comme oxydant, fournit de l' α -naphhtylamine à côté de 1,5-naphhtylènediamine (B. 39, 3011).

Les éthers sulfureux acides des naphhtols et de leurs dérivés se transforment en naphhtylamines lorsqu'on les chauffe vers 100° avec une solution aqueuse d'ammoniac; inversement les naphhtylamines traitées par des solutions de bisulfites alcalins à l'ébullition régénèrent les éthers sulfureux des naphhtols (*J. pr. Ch.* [2], 69, 49) :



α -Naphhtylamine $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\alpha\text{-NH}_2$, F. 50°, E. 300°; on l'obtient par réduction de l' α -nitronaphtalène ou en chauffant l' α -naphhtol avec l'ammoniaque à 250° en présence de ZnCl_2 ou de CaCl_2 ; on la prépare synthétiquement, d'autre part, en chauffant l'acide pyromucique avec l'aniline en présence de chlorure de zinc (p. 691). L' α -naphhtylamine cristallise en aiguilles plates et particulièrement bien au sein de l'aniline; elle se colore en rouge à l'air, se sublime facilement et possède une odeur piquante, désagréable. Elle jouit en général de toutes les propriétés des amines phénoliques (v. p. 94). Le sodium en solution dans l'alcool amylique l'hydrogène en α -tétrahydronaphtylamine (p. 732), l'acide chromique à l'ébullition l'oxyde en α -naphhtoquinone. Les agents d'oxydation tels que le perchlorure de fer, l'acide chromique, le nitrate d'argent, déterminent dans les solutions des sels de l' α -naphhtylamine un précipité bleu azur (*oxynaphtylamine*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}$: A. 429, 255).

Le groupement aminé contenu dans les dérivés de l' α -naphhtylamine peut inversement être remplacé par le groupement hydroxyle par action successive de l'acide sulfureux, puis des alcalis (v. plus haut et C. 1900 II, 359).

β -Naphhtylamine, F. 112°, E. 294°, action de l'ammoniaque sur le β -naphhtol en présence de ZnCl_2 ; composé inodore, ne se colorant pas sous l'influence de FeCl_3 , etc..., l'oxydation permanganique la transforme en acide phtalique. Elle donne naissance par hydrogénation à la β -tétrahydronaphtylamine.

Naphhtylamines secondaires et tertiaires. — Les alcoynaphtylamines prennent naissance, comme les alcoylanilines à partir des amines phénoliques elles-mêmes, par action des alcoylhalogènes sur les naphhtylamines, ou lorsqu'on chauffe les chlorhydrates des naphhtylamines avec les alcools ou enfin les éthers sulfureux des naphhtols avec les amines acycliques primaires ou secondaires (v. plus haut). Les éthers sulfureux du β -naphhtol et de ses dérivés, au contraire de ce qui se passe pour les éthers correspondants de l' α -naphhtol, se combinent d'une manière analogue aux amines aromatiques (*J. pr. Ch.* [2] 70, 345; 71, 433). α -Naphhtylméthylamine $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_3$, E. 293°; α -naphhtyléthylamine E. 303°; β -naphhtyldiméthylamine $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\beta\text{-N}(\text{CH}_3)_2$, F. 46°, E. 305° (B. 43, 2053; C. 1902 II, 4210). Les chlorhydrates d' α - et de β -naphhtylamine donnent nais-

sance lorsqu'on les chauffe avec l'aniline en présence de chlorure de zinc aux **phénylnaphtylamines** $C_{10}H_7.NH.C_6H_5$. α -**Naphtylphénylènediamines**, v. C. 1900 I, 348. Les naphtylamines chauffées avec $ZnCl_2$ ou HCl à 180-190° ou condensées avec l' α - et le β -naphtol donnent naissance à différentes dinaphtylamines. β,β -**Dinaphtylamine** $C_{10}H_7-\beta-NH-\beta-C_{10}H_7$, F. 171°, E. 471°; elle prend naissance comme produit accessoire dans la fabrication synthétique industrielle de la β -naphtylamine. L'acide chlorhydrique concentré à 150° la dédouble en β -naphtylamine et β -naphtol. Chauffée avec du soufre, elle donne naissance à la **thiodinaphtylamine** $NH(C_{10}H_6)_2S$ correspondant à la thiodiphénylamine (p. 234). La β -naphtylamine traitée par l'acide sulfurique (80 p. 100) en présence d'agents d'oxydation conduit par condensation de deux noyaux naphtaléniques à la **naphtidine** $(C_{10}H_6.NH)_2$ (B. 25, R. 949) (p. 728).

Les dérivés acides des naphtylamines sont tout à fait analogues aux dérivés correspondants des amines phénoliques (v. p. 107-123):

Acide α -naphtylsulfamique $C_{10}H_7.NHSO_3H$ v. C. 1904 II, 227. Les **naphtylbenzènesulfamides** $C_{10}H_7.NH.SO_2C_6H_5$, jouissent de propriétés remarquables et tout à fait analogues à celles des naphtols: elles sont solubles dans les alcalis et se copulent avec les sels de diazonium (B. 27, 2370). **Naphtylcarbamate de chloréthyle** $C_{10}H_7.NH.COOC_2H_5Cl$ et produits de réaction, v. B. 25, R. 9. Sur les dérivés que fournit l' α -naphtylamine avec les acides succinique, tartrique et citrique, v. B. 29, R. 184.

Naphtylamines substituées. — Les naphtylamines halogénées prennent naissance par substitution directe des naphtylamines ou par action de NH_3 sur les naphtols halogénés (v. C. 1900 I, 815).

1,2- et 1,4-Nitronaphtylamines. — Elles s'obtiennent par nitration de l'acétyl- α -naphtylamine et saponification consécutive. Le dérivé 1,4, F. 191°, fournit par oxydation l' α -naphtoquinone, par élimination du groupement NH_2 , l' α -nitronaphtalène, par action de la potasse caustique à l'ébullition l'1,4-nitronaphtol (B. 19, 796; 25, R. 432); le dérivé 1,2, F. 144° conduit au β -nitronaphtalène (p. 705) et au 2,4-nitronaphtol (p. 713).

1-Nitro-2-naphtylamine. F. 127°; nitration de l'acétyl- β -naphtylamine et saponification ultérieure; par action de N_2O_5 et de l'alcool, elle conduit à l' α -nitronaphtalène. Par action de SO_3H_2 concentré sur le nitrate de β -naphtylamine, on obtient les 5,2- et 8,2-nitronaphtylamine (B. 25, 2076). **2-Nitro-1-naphtylamine**, F. 144°, v. B. 39, 2541.

Naphtylènediamines. — Les diaminonaphtalènes, ou naphtylènediamines prennent naissance par réduction des dinitro- et nitroaminonaphtalènes, par dédoublement des aminoazonaphtalènes, par action de NH_3 à chaud sur les dioxy- et aminoxynaphtalènes ainsi que par fusion des naphtylamines avec l'amidure de sodium (B. 21, R. 839; 22, R. 42; 26, 188; 39, 3012). Les *o*-naphtylènediamines, de même que les *o*-phénylènediamines donnent lieu à des réactions de condensation caractéristiques et conduisent à des *dérivés du naphtalène à chaîne hétérocyclique* (p. 133). Dans beaucoup de cas, les dérivés 1,8- ou *péri* (p. 697) se comportent comme les *o*-naphtylènediamines.

1,2-Naphtylènediamine, F. 98°, réduction de la *p*-nitro- α -naphtylamine et de la β -naphtoquinone-dioxime (p. 722); la 2,3-naphtylènediamine, F. 191°, action de NH_3 à 240° sur le 2,3-dioxynaphtalène, fournit par action de N_2O_5 des *naphtoazimides*, par action des acides monobasiques des *anhydrobases*, par condensation avec les *o*-dicétones des *quinoxalines*, etc... (B. 25, 2714; 26, 188; 27, 761). La 1,8-(*péri*)-naphtylènediamine, F. 67°, que l'on obtient à partir des 1,8-dinitro- ou 1,8-dioxynaphtalènes donne lieu à des cyclisations tout à fait analogues

(C. 1901 II, 447; 1902 I, 353; A. 365, 53); cependant au contraire des α -diamines, elle ne se condense pas avec les α -dicétones telles que la phénanthrènequinone pour donner des azines (B. 22, 861).

1,3-Naphtylènediamine, F. 96° (B. 28, 1953); on l'obtient synthétiquement par action de SO_3H_2 concentré sur le γ -phényl- β -iminobutyronitrile (p. 699). Les dérivés de l'1,3-(m)-naphtylènediamine s'obtiennent également par action des amines sur les acides naphtylamine-sulfoniques (p. 710) qui renferment leur groupement SO_3H en position méta par rapport au groupement NH_2 .

1,4-Naphtylènediamine, F. 120°; on l'obtient par dédoublement de l' α -aminoazonaphtalène à l'aide de Zn et HCl ou à partir de l' α -nitroaminonaphtalène; par action de FeCl_3 , elle fournit l' α -naphtoquinone, par action du chlorure de chaux la naphtoquinonedichlorimine.

1,5-Naphtylènediamine, F. 189°; **1,6-naphtylènediamine**, F. 78°; elles s'obtiennent respectivement aussi par fusion des α -et β -naphtylamines avec NaNH_2 (B. 39, 3021).

1,7-Naphtylènediamine, F. 117°, v. B. 25, 2082. **2,6-Naphtylènediamine**, F. 216°, v. A. 323, 130. **2,7-Naphtylènediamine**, F. 159°, J. pr. Ch. [2] 69, 89.

5. Dérivés diazoïques et azoïques du naphthalène. — L'acide nitreux ou le nitrite de sodium réagissent sur les sels de naphtylamines en donnant naissance à des dérivés diazoïques du naphthalène; les dérivés peuvent donner naissance à des matières colorantes par copulation avec les amines et les phénols comme les dérivés benzéniques correspondants. Il est intéressant de remarquer que les dérivés diazoaminés qui prennent intermédiairement naissance dans la copulation des sels de diazonium avec les naphtylamines, n'ont pas pu être isolés même en l'absence des acides minéraux. Par contre, on obtient par copulation des chlorures d' α - et β -naphtalènediazonium avec l'aniline, les α - et β -naphtalènediazoaminobenzènes, *naphtylphényltriazène* $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3$; N.NHC₆H₅, F. 84° et 150° (décomposition). L' α -naphtylphényltriazène s'obtient également par condensation du bromure de phénylmagnésium avec l' α -**diazonaphtalène-imide**, α -*naphtylazide* $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3$, F. 12°, et du bromure d' α -naphtylmagnésium avec la diazobenzène-imide (B. 40, 2400). **β -Diazonaphtalène-imide**, F. 33°, v. C. 1908 I, 527; J. pr. Ch. [2] 76, 461. **1-Nitro-2-diazonaphtalène-imide** C_{10}H_6 [1]NO₂[2]N₃, F. 117°; elle se dédouble lorsqu'on la chauffe avec de l'alcool ou de l'acide acétique en N_2 et 1,2-dinitrosonaphtalène (C. 1908 I, 526). **Acide β -diazonaphtalinique**, β -*naphtylnitramine* $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\beta\text{-NH}\cdot\text{NO}_2$ (comp. p. 136); il donne naissance par isomérisation au 2-amino-1-nitronaphtalène (B. 30, 1262).

Azonaphtalènes. — Les nitronaphtalènes se réduisent en azoxy- et azonaphtalènes beaucoup moins facilement que les nitrobenzènes. L' α -nitronaphtalène, réduit par la poudre de zinc en milieu neutre, donne naissance, à côté de naphtylhydroxylamine C_{10}H_7 [α]NHOH, F. 72° (décomp.) à l' **$\alpha\alpha$ -azoxynaphtalène** C_{10}H_7 [α]N₂O[α]C₁₀H₇, F. 127°; par réduction plus profonde à l'aide de poudre de zinc en milieu alcalin, ce dernier dérivé se réduit à son tour en **$\alpha\alpha$ -azonaphtalène** C_{10}H_7 [α]N:N[α]C₁₀H₇, F. 190°, aiguilles rouges, qui se forme également par élimination du groupe NH_2 de l'aminoazonaphtalène (A. 321, 61). **β , β -Azonaphtalène** C_{10}H_7 [β]N:N[β]C₁₀H₇, F. 208°, feuillettes rouges; il prend naissance à côté de dinaphto-orthodiazine C_{10}H_6 -N et de 2,2-diamino-1,4-

binaphtyle (v. plus loin), par réduction du β -nitronaphtalène (B. 36, 4153).

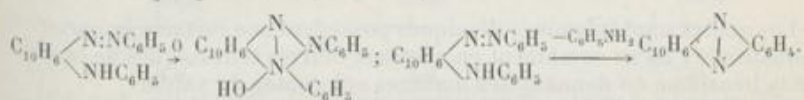
Benzène-azonaphtalène $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$, F. 65°; ***o*-toluène-azonaphtalène** $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4$, F. 52° (B. 26, 143). **Ether naphtylazoacétylacétique** $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{N}_2\cdot\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$, F. 94°, condensation du chlorure de diazonaphtalène avec l'éther

acétylacétique sodé; par action de la potasse caustique, il se transforme en naphthylazoacétone, par dédoublement acide en acide naphthylazoacétique (B. 25, R. 571).

Aminoazonaphtalènes. — α -Aminoazonaphtalène $C_{10}H_7-\alpha-N_2-\alpha-C_{10}H_6-\alpha_1-NH_2$, F. 175°; on l'obtient en faisant agir une molécule de nitrite de sodium sur une solution de deux molécules de chlorhydrate de naphtylamine, par transposition du diazaminonaphtalène $C_{10}H_7N_2.NHC_{10}H_7$ intermédiairement formé. L' α -aminoazonaphtalène, réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, se dédouble en α -naphtylamine et 1,4-naphtylènediamine; chauffé avec le chlorhydrate de naphtylamine, il se transforme en rouge de naphthalène, matière colorante du groupe des safranines. β -Aminoazonaphtalène, F. 156°, à partir de la β -naphtylamine (B. 19, 1282).

Acide α -naphtylamine-azobenzènesulfonique $C_6H_4(SO_3H).N_2.C_{10}H_6.NH_2$, à partir de l'acide sulfanilique et du chlorhydrate d' α -naphtylamine; la potasse caustique le colore en orangé, les acides en rouge (réaction de l'acide nitreux).

Les dérivés o-azoïques des β -naphtylarylamines, tels que la benzène-azo- β -naphtylphénylamine $C_{10}H_6 \begin{matrix} (1)N:NC_6H_5 \\ (1)NH.C_6H_5 \end{matrix}$, donnent naissance par action des agents d'oxydation à des bases ammonium du groupe de la pseudoazimide; chauffés avec les acides minéraux forts, ils perdent une molécule d'aniline en se transformant en naphthophénazines (A. 28, 328):



Constitution des produits de copulation des sels de diazonium avec les β -naphtylamines dont les sels doivent être vraisemblablement considérés comme des dérivés de la β -naphthoquinone, v. p. 228.

6. Dérivés hydraziniques du naphthalène. — A l'hydrazobenzène correspond l' α,α -hydrazonaphtalène $C_{10}H_7.NH.NHC_{10}H_7$, F. 275°, que l'on obtient par réduction de l'azonaphtalène à l'aide de poudre de zinc et de soude caustique; chauffé avec HCl, il s'isomérisé en un mélange de 4,4-diamino-1,1-binaphtyle ou naphtidine (p. 728) et de 1,1-diamino-2,2-binaphtyle ou dinaphtylène (p. 728) (B. 38, 136). β,β -Hydrazonaphtalène, F. 141°; il se transpose aussi bien sous l'influence des acides que sous celle des alcalis en 2,2-diamino-1,1-binaphtyle (v. transposition semidinique).

Naphtylhydrazines $C_{10}H_7.NHNH_2$, dérivé α , F. 117°, dérivé β , F. 125°; on les obtient par hydrogénation à l'aide de chlorure d'étain et d'acide chlorhydrique des deux chlorures de naphtyldiazonium (B. 19, R. 303); elles prennent également naissance lorsqu'on chauffe les naphthols avec l'hydrate et le sulfite d'hydrazine (B. 31, 2909). Elles donnent avec les aldéhydes et les cétones des hydrazones susceptibles de se condenser en dérivés du naphthindol; elles fournissent en général les mêmes dérivés et donnent lieu aux mêmes réactions de condensation que les phénylhydrazines (v. p. 172-184) (B. 19, R. 831; 22, R. 672, etc.); β -naphtylhydrazones des sucres v. B. 35, 1841. 2,3-Naphtylènedihydrazine $C_{10}H_6[2,3](NHNH_2)_2$, F. 156°, v. B. 38, 266; J. pr. Ch. [2] 76, 205.

7. Acides sulfoniques. — L'acide sulfurique réagit à chaud sur le naphthalène en donnant naissance aux acides α - et β -naphthalènesulfoniques; à température moyenne (80°), on obtient surtout l'acide α , F. 88°, à plus haute tempéra-

ture (160°) et lorsqu'on emploie un excès d'acide sulfurique, c'est surtout l'acide β . F. 124°, qui prédomine; l'acide α s'isomérise facilement sous l'action de l'acide sulfurique à chaud en acide β . Les acides libres sont des substances cristallisées déliquescentes; on sépare les deux modifications acides par l'intermédiaire de leurs sels de calcium ou de plomb (C. 1909 II, 1560). L'acide α chauffé à 200° avec HCl étendu se dédouble en naphthalène et acide sulfurique tandis que, dans les mêmes conditions, l'acide β reste inaltéré. Chlorure d'acide α -sulfonique, F. 66°, E.₁₃ 195°; chlorure d'acide β -sulfonique F. 78°, E.₁₃ 201° (B. 35, 3779). Par action prolongée de l'acide sulfurique à chaud sur le naphthalène, il se forme deux acides disulfoniques isomères: les acides 2,6- et 2,7-naphthalènedisulfoniques, que l'on sépare par cristallisation de leurs chlorures dans le benzène (B. 9, 592). D'autres acides naphthalènedisulfoniques prennent naissance par sulfonation des acides naphthalèmonosulfoniques, par oxydation des acides thionaphtolsulfoniques, à partir des acides naphtylaminedisulfoniques, etc...; on a pu également par des méthodes indirectes analogues préparer toute une série d'acides naphthalènedisulfoniques (B. 24, R. 654, 707, 745; 27, R. 81; 32, 3186). Acides chloronaphthalènesulfoniques; on les obtient soit par sulfonation des chloronaphthalènes, soit par substitution d'un groupement NH₂ par un halogène dans la molécule des acides naphtylaminesulfoniques (B. 24, R. 658, 707, etc...; 25, 2479; Ch. Ztg. 1895, 1114). Acides nitronaphthalènesulfoniques; on les obtient par sulfonation des nitronaphthalènes ou nitration des chlorures d'acides sulfoniques (B. 26, R. 536).

Les acides naphtylaminesulfoniques possèdent une certaine importance industrielle; ils se combinent en effet aux dérivés tétrazoïques de la série de la benzidine en donnant des matières colorantes de valeur.

a) L' α -naphtylamine traitée par un excès de SO₃H₂ concentré à 130° donne tout d'abord naissance à l'acide 1,4-naphtylaminesulfonique, acide naphthionique, que l'on obtient également par action du sulfite d'ammonium sur le nitronaphthalène, c'est-à-dire par réduction et sulfonation simultanées (A. 78, 31; Ch. Ztg. 1895, 1114); l'acide, cristallisé avec 1/2 H₂O, est peu soluble dans l'eau; sel de Na: C₁₀H₆(NH₂)SO₃Na + 4H₂O; il se copule avec le dérivé tétrazoïque de la benzidine en donnant naissance au rouge Congo que l'étain et l'acide chlorhydrique dédoublent en acide 1,2-naphtylènediamine-4-sulfonique. Autres acides naphtylènediaminesulfoniques, v. B. 29, 1978; C. 1909 II, 1950.

Lorsqu'on prolonge l'action de SO₃H₂ à 130° sur l' α -naphtylamine on obtient, au lieu de l'acide 1,4, l'acide 1,5-naphtylaminesulfonique, acide naphthalidique, qui s'isomérise finalement en acide 1,6 (B. 26, R. 534). Acide 1,8- ou péri-naphtylaminesulfonique, à partir de l'acide péri-nitrosulfonique. L'acide lui-même ainsi que ses dérivés jouissent de la propriété de se déshydrater en donnant naissance à des sultames, par exemple la naphtosultame

$C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{matrix}$, F. 178°, action de POCl₃ sur l'acide (C. 1908 I, 848). Acide 1,8-

naphtosultame-2,4-disulfonique (SO₃H)₂C₁₀H₄ $\begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{matrix}$, acide 1,8-naphtosultametri-

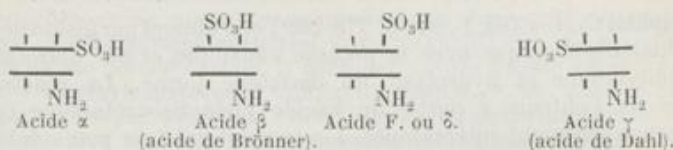
sulfonique (SO₃H)₃C₁₀H₃ $\begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{matrix}$ (B. 27, 2137), nitronaphtosultames, v. C. 1909 II, 83.

Ces sultames fondues avec la potasse donnent naissance à des dérivés du

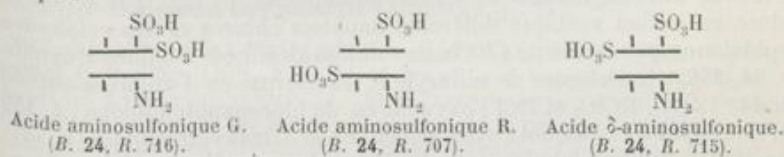
péri-aminonaphtol; à température élevée, elles fournissent des 1,8-dioxynaphtalènes (B. 28, R. 636).

Acides diméthyl- α -naphtylaminosulfoniques $(CH_3)_2NC_{10}H_7SO_3H$, v. B. 35, 976. Les sels de l'acide naphtionique se condensent très facilement avec les aldéhydes en donnant des composés de la forme $RCH:NC_{10}H_7SO_3Me$ (C. 1904 II, 903).

b) La β -naphtylamine se sulfone en fournissant, suivant la température à laquelle on effectue la réaction, quatre acides β -naphtylaminosulfoniques isomères (A. 275, 262) :



que l'on obtient également par action de NH_3 sur les acides naphtholsulfoniques correspondants. Les acides β - et δ - fournissent par copulation avec l'o-tétrazoditolyloxy des matières colorantes d'un beau rouge bleuâtre et jouissent de ce fait d'une importance industrielle considérable aussi bien d'ailleurs qu'un certain nombre d'acides β -naphtylaminodisulfoniques :



Autres acides β -naphtylaminopolysulfoniques, v. B. 27, 1193. Les acides β -naphtylaminosulfoniques qui renferment un groupement sulfonique en position méta par rapport au groupement NH_2 jouissent de la propriété de se combiner aux amines à chaud en conduisant, par substitution du groupement SO_3H par un reste amine, à des diamionaphtalènes (B. 28, R. 311).

L'acide naphtionique donne naissance par diazotation (v. plus haut) à l'acide 1,4-diazonaphtalènesulfonique, acide diazonaphtionique $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{N}_2 \end{matrix} O$

qui se copule avec l' α -naphtol et avec l'acide α -naphtol- α -sulfonique en fournissant deux matières colorantes : la rocceline et l'azorubine S. On obtient de la même manière, par copulation des différents acides azonaphtalénediazosulfoniques tels que $C_{10}H_7N_2$, $C_{10}H_8 \begin{matrix} \text{N}_2 \\ \text{SO}_2 \end{matrix} O$ avec les acides naphtholsulfoniques, des

matières colorantes azoïques noires : noir naphtol, noir laine, etc...

8. Les acides naphthalènesulfoniques s'obtiennent par réduction des chlorures d'acides sulfoniques, par action de SO_2 en présence de poudre de Cu sur les sels de naphthalénediazonium ainsi que sur le naphthalène en présence de $AlCl_3$ (v. p. 148 et B. 32, 1144; 41, 3319) : acide α -naphthalènesulfonique $C_{10}H_7SO_3H$, F. 84°, acide β , F. 105° (B. 26, R. 271); les acides jouissent de propriétés tout à fait analogues à celles des acides benzènesulfoniques (B. 25, 230). Leurs sels se combinent aux bromures alcooliques en donnant naissance à des naphtylsulfones (B. 29, R. 979).

9. **Naphtols.** — Les dérivés oxhydrilés du naphthalène, les naphtols, jouissent en général des mêmes propriétés que les phénols, l'oxhydryle des naphtols étant toutefois plus mobile que celui des phénols : c'est ainsi que lorsqu'on les chauffe avec l'ammoniaque, ils se transforment facilement en naphtylamine. De même, les éthers sels et les éthers oxydes s'obtiennent plus facilement dans le cas des naphtols que dans le cas des phénols (*B.* 15, 1427; *C.* 1900 I, 131, 349). Les naphtols sont contenus dans le goudron de houille (*A.* 227, 143).

α -Naphtol $C_{10}H_7-\alpha-OH$, F. 94°, E. 278-280°; on l'obtient par fusion de l'acide α -naphthalènesulfonique avec la potasse caustique et par diazotation de l' α -naphtylamine et hydrolyse du diazoïque formé. La réaction qui permet de l'obtenir à partir de l'acide phénylisocrotonique (p. 698) est particulièrement intéressante. L' α -naphtol est très peu soluble dans l'eau chaude, très soluble au contraire dans l'alcool et l'éther; il cristallise en aiguilles brillantes, possède une odeur caractéristique de phénol et est très volatil. Le perchlorure de fer précipite de sa solution aqueuse des flocons violets de dinaphtol ($C_{10}H_6(OH)_2$); au contact d'une solution alcaline d'iode, il fournit une coloration violette tandis que dans les mêmes conditions le β -naphtol reste incolore (*C.* 1902 II, 281); il fournit par action de l'acide nitreux, les 2,1- et 4,1-nitrosonaphtols (p. 722), par action du chlore en milieu acétique différents naphtols chlorés et des cétohydro-naphthalènes, par action de $ClONa$ en solution alcaline le 2-chloro- α -naphtol (*B.* 44, 856); le chlorure de sulfuryle le transforme en 4-chloro- α -naphtol (*B.* 44, 1337); $KClO_3$ et HCl l'oxydent en dichloronaphtoquinone (*A.* 152, 301); le sodium et l'alcool l'hydrogènent en α -tétrahydronaphtol (p. 732); l'oxydation permanganique enfin le dédouble en acide *o*-carboxyphényl-glyoxylique (p. 700). Dérivé acétylé $C_{10}H_7-\alpha-OC_2H_5O$, F. 46°. Carbonate, phosphate, v. *B.* 28, 3049.

β -Naphtol $C_{10}H_7-\beta-OH$, F. 122°, E. 286°; on l'obtient à partir de l'acide β -naphthalènesulfonique ou de la β -naphtylamine; très soluble dans l'eau chaude, il cristallise en feuillets. Le perchlorure de fer colore ses solutions en vert et précipite ensuite un dinaphtol. Sous l'action de l'acide nitreux, il fournit le 1,2-nitrosonaphtol (p. 722). Dérivé acétylé $C_{10}H_7-\beta-OC_2H_5O$, F. 70°. Lorsqu'on mélange des solutions acétiques de β -naphtol et d'acétate mercurique, il se précipite de l'acétate de mercure- β -oxy-naphtyle $C_{10}H_6(OH).Hg.OCOCH_3$ (*B.* 31, 2624).

On emploie sous le nom d'*orpholum* un sel de bismuth du β -naphtol, comme antiseptique pour la peau.

Les éthers oxydes alcooliques de naphtols s'obtiennent lorsqu'on chauffe les naphtols avec les alcools et l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique à 150° ou par combinaison des sels alcalins des naphtols avec les alcoylhalogènes ou les sels des acides alcoylsulfuriques (*B.* 34, 3172). **Ether oxyde éthylique de l' α -naphtol**, E. 277°. **Ethers oxydes méthylique et éthylique du β -naphtol**, F. 52°, et 37°; ils sont utilisés en parfumerie sous les noms de *yara-yara* et de *néroline* (*B.* 26, 2706; *C.* 1898 I, 893). **Ether oxyde α - et β -dinaphtylique**, F. 110° et 106° (*B.* 13, 1840; 14, 195; *C.* 1906 I, 364). **Ethers oxydes α - et β -naphtylphényliques**, F. 55° et 93°, condensation du phénol avec les diazonaphthalènes (*C.*

1902 II, 1470). Acides α - et β -naphtho-oxyacétiques $C_{10}H_7OCH_2COOH$, v. B. 34, 3191.

Les naphthols homologues, tels que les 2,1- et 3,4-méthyl-naphthols $C_{10}H_6(CH_3)OH$, F. 80° et 92°, s'obtiennent à partir des acides phényl- α - et β -méthylisocrotoniques (A. 255, 272). 1,4-Diméthyl-3-naphthol $C_{10}H_6(CH_3)_2OH$, F. 136°; on l'obtient à partir de la *santonine* (v. ce nom) (B. 28, R. 116, 619; 31, 1675). 1,2-Méthyl-naphthol $C_{10}H_6[1]CH_2[2]OH$, F. 110°, réduction du β -dinaphtholméthane (p. 728) à l'aide de poudre de zinc et de soude caustique (v. p. 243). L'acide nitreux réagit sur le 1,2-méthyl-naphthol et ses produits de substitution en donnant lieu à une réaction particulièrement intéressante. Il se forme, suivant les conditions dans lesquelles on se place, des o-quinotrols ou des o-méthylènequinones (v. p. 349). 1,2-Méthyl-naphthoquinotrol $C_{10}H_6[2]:O[1](NO_2)CH_3$, F. 60°; chauffé au-dessus de son point de fusion, il perd des oxydes d'azote en se transformant en 1,2-méthyl-naphthoquinol $C_{10}H_6[2]:O[1](OH)CH_3$, F. 89°, que l'on obtient aussi directement par oxydation chromique du 1,2-méthyl-naphthol en milieu acétique (C. 1907 II, 1415). 1,2-Naphthométhylènequinone $C_{10}H_6[2]:O[1]:CH_2$, F. 132°, aiguilles jaunes; elles jouit de la même remarquable activité que les o-méthylènequinones de la série benzénique (B. 39, 435; v. B. 41, 2614).

Naphthols substitués. — Les α -naphthols substitués prennent naissance synthétiquement à partir des acides phénylisocrotoniques substitués (v. B. 26, R. 537). On les obtient d'autre part par les méthodes analogues à celles qui conduisent aux phénols substitués (p. 217).

Nitronaphthols. — 4,4-Nitronaphthol $C_{10}H_6[4](NO_2)[1]OH$, F. 164°; 2,1-nitronaphthol $C_{10}H_6[2]NO_2[1]OH$, F. 195°; on les obtient par oxydation respective des 4,1- et 2,1-nitrosonaphthols (p. 722) à l'aide de ferricyanure de potassium ou d'acide nitrique (B. 25, 973) ou par action de la potasse caustique à l'ébullition sur les nitronaphtylamines correspondantes. 2,4-Dinitro- α -naphthol, F. 138°; il se forme par action de l'acide nitrique sur les 4,1- et 2,1-mononitronaphthols, sur l'acide naphthalène- α -sulfonique, l' α -naphtylamine, l'acide α -naphtholdisulfonique (A. 152, 299); il est presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther; il décompose les carbonates alcalins et fournit avec les bases (1 équ.) des sels jaunes colorant la soie en jaune d'or. Son sel de sodium $C_{10}H_5(NO_2)_2ONa + H_2O$ est utilisé en teinture sous le nom de *jaune de naphthalène* ou *jaune de Martius*; on l'utilise également comme colorant alimentaire. Le sel de potassium de l'acide dinitronaphtholsulfonique $C_{10}H_4(NO_2)_2[8]SO_3K$ (B. 24, R. 709) que l'on obtient par nitration de l'acide naphtholtrisulfonique est connu sous le nom de *jaune de naphthol*. Trinitro- α -naphthol, acides naphthopieriques, v. B. 31, 2420; 32, 2877.

Par oxydation de l' α -nitroso- β -naphthol (p. 722) ou par action de la potasse caustique sur la nitro- β -naphtylamine, on obtient l' α -nitro- β -naphthol, F. 103°. Autres nitro- β -naphthols et éthers oxydes correspondants, v. B. 25, 2079, R. 670; 31, 2418.

Aminonaphthols. — Ils prennent naissance par réduction des nitronaphthols, par dédoublement des dérivés naphtholazoïques (v. plus loin), par action de NH_2 sur les dioxynaphthalènes, par fusion des acides naphtylamine-sulfoniques avec la potasse caustique, enfin par fusion des acides naphthol-sulfoniques ou directement des naphthols avec l'amidure de sodium (B. 39, 3006). Le groupement NH_2 des aminonaphthols isonucléaires, en particulier des 1,3-aminonaphthols, est beaucoup plus mobile que celui des isomères hétéronucléaires. 1,4-Aminonaphthol $C_{10}H_6(NH_2).OH$, réduction du 1,4-nitronaphthol ou dédoublement de l'orangé

d' α -naphтол $C_{10}H_6(OH)N_2 \cdot C_6H_5SO_3H$ (v. plus loin); il est très instable et donne naissance par oxydation à l' α -naphthoquinone. Ether oxyde éthylique $C_{10}H_6(OC_2H_5)NH_2$, F. 96°; formyl-4-amino-1-naphтол, F. 168° (C. 1904 I, 769); le 4-acétylamino-1-naphтол, *naphthacétol*, F. 187°, convient particulièrement à l'obtention des matières colorantes naphtholazoïques (p. 715); éther oxyde éthylique du 4-acétylamino-1-naphтол, *naphthacétine*, F. 189° (B. 25, 3059). 2-Amino- α -naphтол, à partir du 2,1-nitronaphтол; il s'oxyde à l'air en imino-oxynaphtylamine ou β -naphthoquinone-imine $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ (p. 723), qui se sépare sous forme de pellicules violettes; le 2,1-aminonaphтол se combine aux acides monobasiques, etc... en fournissant des *anhydrobases* ou *naphthoxazols* (comp. p. 224 et B. 25, 3430).

2-Diazo- α -naphтол, β -naphthoquinonediazide $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix}$, aiguilles jaunes, F. 77°,

on l'obtient à la longue à partir du sulfate de 1-chloro-2-naphthalènediazonium dont on abandonne à elle-même la solution aqueuse; v. *quinonediazides* (p. 262) (C. 1903 I, 401).

1-Amino- β -naphтол, réduction du 1-nitro- ou 1-nitroso- β -naphтол ou dédoublement de l'orangé de β -naphтол (v. plus loin); il fournit par oxydation la β -naphthoquinone. 1,3-Aminonaphтол, se décompose à 185° (B. 28, 1952). 2,3-Aminonaphтол, F. 234°; on l'obtient par action de l'ammoniaque concentrée à 135-140° sur le 2,3-dioxynaphthalène (B. 27, 763). 1,6-Aminonaphтол, F. 186°; 1,5-aminonaphтол; on les obtient respectivement par fusion avec l'amidure de sodium du β -naphтол et des acides 2,6- et 2,8-naphtholsulfoniques ou de l' α -naphтол et de l'acide 1,5-naphtholsulfonique. 1,8-(peri)-Aminonaphтол, F. 96°, fusion avec la potasse caustique de l'acide 1,8-naphthylaminesulfonique (B. 39, 3331; 42, 4748). 1,7-Aminonaphтол, F. 165°, v. B. 42, 350.

Azonaphthols. — Les naphthols se condensent facilement avec tous les dérivés diazoïques en donnant naissance aux azoïques correspondants. Les α -naphthols fixent le groupement diazoïque soit en para-(4)-, soit en ortho-(2)-, mais plus particulièrement en position para, et en position ortho seulement lorsque la position para est occupée (B. 29, 2945; 30, 50; 31, 2156); on obtient finalement des dérivés o,p-disazoïques. Le groupe diazoïque se fixe au contraire sur les β -naphthols en position α par rapport à l'oxhydryle. L' α -naphтол conduit ainsi à l'1,4-naphtholazobenzène $(OH)[1]C_{10}H_6[4]N:NC_6H_5$, puis au 1-naphтол-2,4-disazobenzène $(OH)[1]C_{10}H_6[2,4](N:NC_6H_5)_2$, le β -naphтол au 2-naphтол-1-azobenzène $(OH)[2]C_{10}H_6[1]N:NC_6H_5$.

Ces mêmes combinaisons prennent également naissance par action de la phénylhydrazine sur les *naphthoquinones* (p. 720). L' α -naphthoquinone-phénylhydrazone est identique au 1-naphтол-4-azobenzène; la phénylhydrazine se combine à la β -naphthoquinone en donnant naissance au 1-naphтол-2-azobenzène, F. 128°, que l'on ne peut obtenir directement à partir de l' α -naphтол et qui se combine au chlorure de diazobenzène en fournissant finalement le 1-naphтол-2,4-disazobenzène.

Les azonaphthols malgré ce mode de formation doivent être, aussi bien que les azophénols, envisagés comme de véritables dérivés oxyazoïques. La facilité avec laquelle le complexe azoïque prend naissance est telle, dans le cas du 1-naphтол-2-azobenzène, que les acylphénylhydrazones qui se forment tout d'abord intermédiairement à partir de la β -naphthoquinone et des acylphénylhydrazines se transposent immédiatement en dérivés O-acylés isomères que l'on obtient, d'autre part, directement par acylation du 1-naphтол-2-azoben-

zène (A. 359, 353) :



Les azonaphtols jouissent d'une importance industrielle considérable. On les utilise presque exclusivement sous forme de leurs acides sulfoniques que l'on obtient : 1. par copulation des naphthols avec les acides diazosulfoniques : orangé d' α -naphthol OH[1]C₁₀H₆[4].N₂C₆H₅SO₃H, orangé de β -naphthol OH[2]C₁₀H₆[1]N₂C₆H₅SO₃H, rocelline OH[2]C₁₀H₆[1]N₂C₆H₅SO₃H, écarlate de Biebrich OH[2]C₁₀H₆[1]N₂C₆H₅(SO₃H)N₂C₆H₅SO₃H, copulation des α -et β -naphthols avec l'acide diazobenzènesulfonique, l'acide diazonaphtalènesulfonique et l'acide sulfoazobenzènesulfonique ; 2. par copulation des sels de diazonium avec les acides naphtholsulfoniques. Matières colorantes dérivées du naphtacétol et dérivés diazoïques, v. B. 29, 2945.

Les azonaphtols donnent naissance par réduction, d'une part aux aminonaphthols, d'autre part à des amines. Les éthers oxydes du benzène-azo-naphthol fournissent par réduction à l'aide de SnCl₂ les éthers oxydes du 2-anilino-1,4-aminonaphthol C₁₀H₆(OR)(NH₂)(NHC₆H₅) ; le reste aniline émigre par conséquent dans le noyau (B. 25, 1013) ; comp. transposition semidinique (p. 166).

d) Les acides naphtholsulfoniques sont préparés industriellement en grandes quantités et trouvent un emploi très étendu dans l'industrie des matières colorantes. Leurs méthodes de préparation et leurs propriétés sont tout à fait analogues à celles des acides phénolsulfoniques (p. 231) ; le tableau suivant renferme les termes les plus importants de ce groupe¹ :

Acides α -naphtholmonosulfoniques.

| C ₁₀ H ₆ OH.SO ₃ H | |
|---|--|
| 1 2 | Acide α de Schäffer, A. 152, 293. |
| 1 3 | B. 26, R. 31. |
| 1 4 | Acide de Neville et Winther, B. 24, 3157 ; 27, 3458 ; A. 273, 102. |
| 1 5 | Acide L, A. 247, 343. |
| 1 7 | B. 22, 993. |
| 1 8 | Acide de Schöllkopf, A. 247, 306 ; B. 23, 3088. |

Acides α -naphtholdisulfoniques.

| C ₁₀ H ₆ OH.SO ₃ H.SO ₃ H | | |
|---|---|--|
| 1 2 4 | Acide disulfonique pour Jaune de Martius, p. 713. | |
| 1 2 7 | B. 25, 1460. | |
| 1 3 8 | Ac. ε -disulfonique, B. 22, 3227. | |
| 1 4 6 | D.R.-P. 41957. | |
| 1 4 7 | B. 24, R. 709 ; 29, 38. | |
| 1 4 3 | Acide disulfonique S. B. 23, 3090. | |

Acides β -naphtholmonosulfoniques.

| OH.SO ₃ H | |
|----------------------|--|
| 2 6 | Acide β de Schäffer, A. 152, 296. |
| 2 8 | Acide crocéique, B. 22, 453 ; 24, R. 654. |
| 2 5 | Acide γ -monosulfonique, B. 22, R. 336. |
| 2 7 | Acide F. ou ac. δ (v. p. 711), B. 20, 1426 ; 22, 724. |

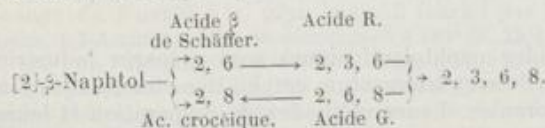
Acides β -naphtholdisulfoniques.

| OH.SO ₃ H.SO ₃ H | | |
|--|--|--|
| 2 3 6 | Acide R, B. 22, 396. | |
| 2 3 7 | Acide δ -disulfonique, B. 20, 2906. | |
| 2 4 8 | Acide disulfonique C, B. 26, R. 259. | |
| 2 6 8 | Acide G, B. 24, R. 707. | |

¹ Nietzki. Organische Farbstoffen.

| Acides α -naphtoltrisulfoniques. | | | | Acides β -naphtoltrisulfoniques. | | | |
|---|---|---|---|--|---|---|---|
| $C_{10}H_7OH.SO_3H.SO_3H.SO_3H$ | | | | $OH.SO_3H.SO_3H.SO_3H$ | | | |
| 1 | 2 | 4 | 7 | 2 | 3 | 6 | 8 |
| Acide sulfonique pour <i>jaune de naphtol</i> (p. 743). | | | | B. 16, 462. | | | |
| 1 | 3 | 6 | 8 | (Autres ac. β -naphtoltrisulfoniques, v. B. 27, 1207, 1209). | | | |
| Acide sulfonique pour <i>chromotrope</i> , B. 24, R. 485; 31, 2156. | | | | | | | |

De tous ces acides, c'est surtout l'acide de Neville et Winther qui est utilisé à la préparation des matières colorantes; il correspond à l'acide naphthionique (p. 710) et s'obtient à l'état pur par action de SO_3H_2 concentré sur le carbonate d' α -naphtyle; les acides R et G sont également utilisés et fournissent avec les sels de benzène- et de naphthalène-diazonium toute une série de colorants *Ponceau* et *Bordeaux* de nuances diverses. Les acides sulfoniques du β -naphtol les plus importants s'obtiennent soit simultanément, soit successivement par sulfonation directe d'après le schéma suivant :



Aux acides naphtolsulfoniques qui renferment leurs groupements OH et SO_3H en position 1,8 ou peri se rattachent des anhydrides internes de nature lactonique auxquels on a donné le nom de *sultones* (v. sultames, p. 710). **Naphtosultone** $C_{10}H_6$ $\begin{matrix} [1]O \\ [8]SO_2 \end{matrix}$ F. 154°, E. au-dessus de 360°, dédoublement du dérivé diazoïque de l'acide péri-naphtylaminésulfonique. Cette sultone se dissout dans les alcalis à chaud en fournissant des sels de l'acide péri-naphtolsulfonique. Les sultones prennent également naissance à partir des acides 1-naphtol-3,8-, et 4,8-di- et 3,6,8-tri-sulfoniques.

Les acides aminonaphtolsulfoniques s'obtiennent par dédoublement des dérivés azoïques des acides naphtolsulfoniques sous l'influence des agents de réduction, par fusion ménagée avec la potasse des acides naphtylaminopolysulfoniques; ils prennent également naissance lorsqu'on chauffe les acides diamidonaphthalènesulfoniques avec le sulfite de sodium, puis avec la soude caustique, enfin par réduction et sulfonation des nitrosonaphtols; ces deux derniers modes de formation peuvent être simultanément appliqués en faisant agir l'acide sulfureux sur les nitrosonaphtols (B. 27, 23, 3050): le 1-2-nitrosonaphtol conduit à l'acide 1,2,4-aminonaphtolsulfonique $C_{10}H_7[1]NH_2[2]OH[4]SO_3H$. L'acide 2,1,4-isomère $C_{10}H_7[1]OH[2]NH_2[4]SO_3H$ s'oxyde à l'air en

fournissant l'acide imino-oxynaphthalènesulfonique $SO_3HC_{10}H_5 \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ NH \end{matrix}$, matière colorante violet noir, solide au savon et à la lumière (B. 25, 1400; 26, 1279). L'acide [2,1,6]- $C_{10}H_6[1]OH[2]NH_2[6]SO_3H$ est utilisé comme révélateur photographique sous le nom d'*iconogène*. Les acides 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique G. (B. 25, R. 830; 29, 2267), 1-amino-8-naphtol-3,6-disulfonique H (B. 26, R. 460, 917), 2-amino-5-naphtol-7-sulfonique (C. 1907 II, 1467) sont employés industriellement dans la fabrication des matières colorantes; un certain nombre

d'acides 1,8-aminonaphtolsulfoniques sont utilisés pour la préparation de colorants noirs pour laine. Acide 2-amino-5-naphtol-1-sulfonique (C. 1911 I, 1263). Autres acides aminonaphtolsulfoniques v. *J. pr. Ch.* [2] 80, 201.

Dioxy-naphtalènes. — Les 10 dioxy-naphtalènes isomères que la théorie permet de prévoir sont tous connus. Les naphtohydroquinones que l'on obtient par réduction des naphtoquinones méritent une mention spéciale : la β -naphtohydroquinone $C_{10}H_6[1,2](OH)_2$, F. vers 60°, s'obtient par action de l'acide sulfureux à l'ébullition sur la β -naphtoquinone (p. 720); elle agit comme caustique énergique, et se dissout en jaune dans les alcalis, la coloration virant ensuite à l'air au vert intense. α -Naphtohydroquinone $C_{10}H_6[1,4](OH)_2$, F. 173°; on l'obtient par réduction de l' α -naphtoquinone à l'aide d'acide iodhydrique et de phosphore ou de zinc et d'acide chlorhydrique; l'acide chromique l'oxyde inversement en α -naphtoquinone. 2,6-Dioxy-naphtalène, F. 218°, fusion avec la potasse caustique de l'acide β -naphtolsulfonique de Schäffer; il se transforme par oxydation à l'aide de PbO_2 en milieu benzénique en 2,6-ou *amphi*-naphtoquinone (p. 721), d'où on peut le régénérer par réduction à l'aide d'acide iodhydrique étendu (B. 40, 1410). 2,3-Dioxy-naphtalène, F. 216°; l'éther monométhyle, F. 408°, jouit des propriétés physiologiques du gayacol (p. 238) (B. 27, 762; C. 1902 II, 554, 744). V. en outre A. 247, 356; B. 23, 519, etc...

1,3-Dioxy-naphtalène, *naphtorésorcine*, F. 124°; il s'obtient à partir de l'acide 1,3,4-aminonaphtolsulfonique et fournit par fusion avec la potasse caustique l'acide o-toluique (v. p. 304 et B. 29, 1611). 2-Phényl-1,3-dioxy-naphtalène, *phénylnaphtorésorcine*, F. 166°, action de l'acide sulfurique concentré sur l'éther α, γ -diphénylacétylacétique (p. 699); il fixe facilement de l'oxygène en se transformant en phénylhydroxy- α -naphtoquinone. 1,7-Dioxy-naphtalène, F. 175°, v. B. 29, 40; 2,7-dioxy-naphtalène, v. B. 30, 1119. 1,8-(peri)-Dioxy-naphtalène, F. 140°, fusion avec la potasse caustique de la naphtosultone (v. plus haut) (A. 247, 356). L'acide 1,8-dioxy-naphtalène-3,6-disulfonique est connu sous le nom d'*acide chromatropique*; on l'obtient par fusion avec la potasse caustique de l'acide naphtoltrisulfonique correspondant (p. 716); il possède une importance considérable par suite de son emploi à la fabrication de matières colorantes de valeur : les colorants o-oxyazoïques (B. 31, 2156).

Les trioxy-naphtalènes : l' α - et le β -hydrojuglon, sont contenus dans le brou de noix (*Juglans regia*) (B. 18, 463, 2567) :

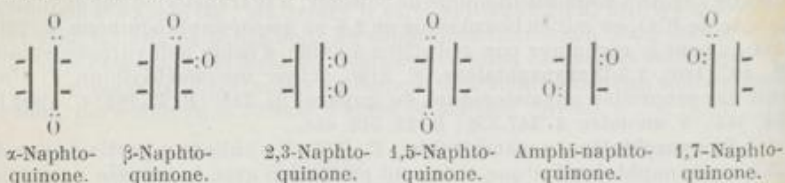
α -Hydrojuglon $C_{10}H_6[1,4,5](OH)_3$, F. 169°; il s'obtient également par réduction du juglon (p. 719) qu'il régénère facilement par exposition de sa solution à l'air. Il s'isomérisé par distillation en β -hydrojuglon, F. 97°, qui ne fournit pas de juglon par oxydation mais régénère, par contre, le dérivé α sous l'influence de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique. 1,2,4-Trioxynaphtalène, F. 154°; on l'obtient sous forme de son triacétate, F. 134°, par action du mélange anhydride acétique-acide sulfurique sur les α - et β -naphtoquinones (A. 311, 345). 1,3,6-Trioxynaphtalène, F. 95°, v. B. 38, 3945.

1,2,5,6-Tétraoxynaphtalène, F. 154°, réduction de la naphtazarine (p. 720) (B. 28, R. 543). L'isonaphtazarine conduit par réduction (p. 720) au 1,2,3,4-tétraoxynaphtalène que l'on peut inversement réoxyder très facilement en isonaphtazarine; l'isonaphtazarine soumise à une réduction plus profonde fournit le 1,2,3-trioxy-naphtalène, *naphtopyrogallol* (A. 307, 16).

Thionaphtols. — Ils prennent naissance par réduction des chlorures d'acides naphtalènesulfoniques ou à partir des diazonaphtalènes (comp. p. 150, 233). Thionaphtol, *naphtylmercaptan* $C_{10}H_7-SH$, dérivé α -liquide, E. 286°, β -F. 81°, E. 286° (B. 22, 821; 23, R. 327; C. 1900 I, 253). Le sel de plomb ($C_{10}H_7-S$) $_2$ Pb chauffé

avec le bromobenzène donne naissance au sulfure de phényl- β -naphthyle, F. 51° (B. 24, 2266); par action de la chaleur sur les naphthylmercaptides de plomb, on obtient différents sulfures de dinaphthyle qui prennent également naissance par d'autres méthodes (B. 26, 2816). Par action du chlorure de soufre sur le β -naphthol, on obtient le sulfure de dioxydinaphthyle $S(C_{10}H_6OH)_2$, F. 211°, qui s'oxyde facilement en dérivé *dehydrogéné*: $S \begin{matrix} C_{10}H_6O \\ C_{10}H_6O \end{matrix}$ (B. 27, 2993; 28, 114). Disulfhydrates de naphthalène $C_{10}H_6(SH)_2$, v. B. 25, 2735.

10. Quinones. — Si l'on admet pour les quinones la formule dicétonique (p. 251), on peut prévoir dans le cas des naphtoquinones l'existence de 6 isomères, trois quinones mononucléaires correspondant aux benzoquinones et trois quinones dinucléaires :



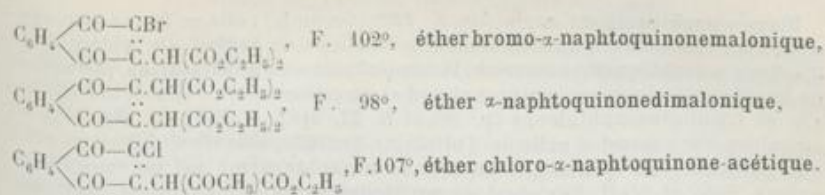
On n'a pu préparer jusqu'à présent que les dérivés 1,4- ou α -1,2- ou β - et 2,6- ou amphi, ainsi qu'un dérivé de la 2,3-naphtoquinone.

α -Naphtoquinone $O : [1]C_{10}H_6[4] : O$, F. 125°; elle cristallise dans l'alcool en tables jaunes, se sublimant dès 100°. Elle possède l'odeur caractéristique des quinones et est facilement entraînable par la vapeur d'eau. Elle se forme : 1. à partir du naphthalène par oxydation chromique en milieu acétique ou oxydation électrolytique (C. 1902 II, 898); 2. on l'obtient plus facilement par oxydation du 1,4-diamino- ou 1,4-dioxynaphthalène, du 1,4-aminonaphthol (A. 286, 70), de l' α -naphthylamine, etc... à l'aide de bichromate de sodium et d'acide sulfurique (B. 20, 2283). 3. Le benzène-azonaphthol s'oxyde sous l'influence de PbO_2 et de l'acide sulfurique à froid en sulfate de diazobenzène et α -naphtoquinone (B. 24, R. 733).

L'acide nitrique oxyde l' α -naphtoquinone en acide phtalique, les agents de réduction l'hydrogènent en α -naphtohydroquinone. Elle se transforme par action de l'acide nitreux liquide en nitrosite d' α, γ -dicétohydrindène (v. p. 702). Combinaison avec la phénylhydrazine et l'hydroxylamine, v. dérivés azotés de la naphtoquinone (p. 721).

α -Naphtoquinones substituées. L' α -naphtoquinone fixe deux atomes de chlore ou de brome; les produits d'addition forment facilement HCl ou HBr en conduisant aux β -chloro- et β -bromo- α -naphtoquinones, F. 117° et 130°. 2,3-Dichloro- et 2,3-dibromonaphtoquinone, F. 189° et 218°.

Les atomes d'halogènes de ces quinones halogénées, comme ceux des indones α, β -dihalogénées (p. 691), sont facilement substituables par d'autres groupements. C'est ainsi que les α -naphtoquinones dihalogénées se combinent par exemple à l'éther acétylacétique et à l'éther malonique sodés en donnant naissance aux combinaisons suivantes :



On observe au cours de ces condensations la formation de belles colorations rouge et bleu. Les composés obtenus peuvent à leur tour donner naissance par des condensations successives à de multiples dérivés de la série des naphtoquinones (B. 33, 566, 2402; 34, 1543). La 2,3-dichloro- α -naphtoquinone se combine à la résorcine ou à l'orcine en présence d'éthylate de sodium en donnant naissance à des dérivés de l'oxyde de phénylène-naphtylène : $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO.C} \\ \text{CO.C.O} \end{cases} \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, qui possèdent des relations étroites avec certains produits de dédoublement de la brasiline (v. ce nom), les *brasanes* (B. 32, 924; 41, 2373).

L'acide hypochloreux transforme l' α -naphtoquinone en oxyde de dicotétrahydronaphtylène $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO}-\text{CH} \\ \text{CO}-\text{CH} \end{cases} \text{O}$ qui, par ouverture de la liaison oxyde d'éthylène, fixe facilement les éléments de H_2O , HCl et $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; les produits d'addition fournis donnent lieu à des réactions extrêmement variées et conduisent entre autres à l'*oxynaphtoquinone*, la *chloroxynaphtoquinone*, l'*anilino-oxynaphtoquinone*, l'*oxynaphtoquinone-anile* et d'autres composés; v. B. 25, 3599.

Aminonaphtoquinones. — L' α -naphtoquinone chauffée avec les amines primaire fournit des alcoyl- ou arylaminonaphtoquinones : 2-**anilino- α -naphtoquinone** $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2[2]\text{NHC}_6\text{H}_5$, aiguilles rouges, F. 191°. La 2-**amino- α -naphtoquinone**, F. 203°, s'obtient à côté de l'oxy- α -naphtoquinone-imine isomère par action de l'eau à l'ébullition sur l'amino- α -naphtoquinone-imine (p. 723) (B. 27, 3337; v. B. 28, 348).

Oxynaphtoquinones. — 2-**Oxy- α -naphtoquinone**, *acide naphthalinique* $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2[2]\text{OH}$, F. 188°; on l'obtient par oxydation de l' α -naphtoquinone à l'aide d'une solution alcaline d'eau oxygénée (B. 38, 3376), par action d'une solution étendue de soude à l'ébullition sur l'anilidonaphtoquinone (v. plus haut) ou enfin par action d'alcool et d'acide sulfurique sur l'oxynaphtoquinone-anile (p. 723). **β -Phényl- β_1 -oxy- α -naphtoquinone**, F. 147°; on l'obtient par oxydation au contact de l'air d'une solution alcaline de β -phényl-1,3-dioxynaphtalène en milieu alcalin (A. 296, 18). **Iodoxynaphtoquinone**, *acide idonaphtalinique* $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2[2]\text{OH}[3]$, ioduration directe de l'acide naphthalinique (B. 28, 348). Les dérivés de l'o-oxy- et o-aminonaphtoquinone (v. également les naphtoquinone-aniles correspondants, p. 723) donnent naissance, par condensation avec les o-diamines et les o-oxyamines, à des matières colorantes de la série de la paradiazine et de la paroxazine (v. ce nom et B. 28, 353).

5-Oxy- α -naphtoquinone, **juglon**, F. 150°-155° (décomp.), aiguilles jaunes; on l'obtient par oxydation à l'aide de FeCl_3 de l' α -hydrojuglon (p. 717), par oxydation chromique du 1,5-dioxynaphtalène (B. 20, 934) ainsi que par oxydation du produit de dédoublement de l'acide 1,8-amino-oxynaphtalène-4-azobenzènesulfonique (C. 1902 II, 744). Elle se dissout en violet dans les alcalis. L'acide nitrique l'oxyde en acide dinitro-oxyphtalique, *acide juglonique* (B. 49, 164).

Dioxy- α -naphtoquinone, *oxyjuglon*, F. 220° (décomp.); elle se forme par oxydation au contact de l'air des solutions alcalines de juglon. On obtient une 3,6-dioxy- α -naphtoquinone isomère, la *naphthalizarine* ou *naphazarine*, par action de l'acide sulfurique concentré à chaud et en présence de réducteurs sur les 1,5- et 1,8-dinitronaphtalènes (p. 705 et B. 27, 3462, R. 959; A. 286, 26). Sa structure correspond à celle de l'alizarine (p. 763); elle n'en diffère en effet que par un noyau benzénique en moins; la naphazarine est un colorant de valeur. MnO₂ et SO₃H₂ l'oxydent en *naphtopurpurine*, 5,7,8-trioxy- α -naphtoquinone (C. 1899 II, 1053). Le composé connu sous le nom d'*isonaphazarine* doit être vraisemblablement une 2,3-dioxy- α -naphtoquinone: on l'obtient par action d'une petite quantité de chlorure de chaux dissous sur la β -naphtoquinone ou en chauffant la 2,3-oxyanilino- α -naphtoquinone (p. 710) avec le brome (B. 25, 409, 3606). L'isonaphazarine se réduit en tétra- et trioxynaphtalène (p. 717); elle s'oxyde en **tétracétonaphtalène** C₁₀H₆(CO)₄, qui, sous l'influence de la chaleur, régénère partiellement l'isonaphazarine, et en acide *o*-carboxyphénylglyoxylique; elle se combine d'autre part à l'hydroxylamine en fournissant une dioxime, F. 228°, qui, par oxydation, conduit à la dinitroso- α -naphtoquinone C₁₀H₆[C₂O₂(NO)₂] (A. 307, 1). La *carminazarine* (v. ce nom) produit d'oxydation de l'acide carminique, possède des relations étroites avec l'isonaphazarine. 6,7-Dioxy- α -naphtoquinone, v. C. 1902 II, 744.

β -Naphtoquinone C₁₀H₆[1,2]O₂; on l'obtient par oxydation du β -amino- α -naphtol (p. 714), de préférence à l'acide de perchlore de fer (B. 17, R. 531; 21, 3472), sous forme d'aiguilles rouges se décomposant à 115-120°; au contraire des paraquinones, elle est inodore et n'est pas volatile; elle jouit de propriétés analogues à celles de l'anthraquinone (p. 757) et surtout de la phénanthrènequinone (p. 738); elle donne lieu aussi bien que cette dernière aux réactions des *o*-dicétones.

La β -naphtoquinone comme l' α -naphtoquinone fixe deux atomes de chlore et de brome en donnant des produits d'addition qui conduisent facilement par élimination de HCl ou HBr aux **chloro-** et **bromo- β -naphtoquinones**. 3,4-Dichloro- et -dibromo- β -naphtoquinone, F. 91° et 173°. Éther- β -naphtoquinonemalonique C₁₀H₄[C₄O₂H.CH(CO₂R)₂], F. 108°, éther 3-chloro- β -naphtoquinone-acétylacétique, F. 175°, v. B. 32, 264, 2412.

La β -naphtoquinone oxydée par une petite quantité de chlorure de chaux dissous fournit, à côté de produits divers (A. 286, 59), une dioxy- α -naphtoquinone, l'isonaphazarine (v. ci-dessus); cette transposition de dérivés des oxy- et amino- β -naphtoquinones en dérivés de l'oxy- α -naphtoquinone est d'ailleurs fréquente (v. oxy- α -naphtoquinone-anile, p. 723). Sous l'influence d'un excès de chlorure de chaux, la β -naphtoquinone se transforme par ouverture du noyau en lactone de l'acide-*o*-carboxyphénylglycérique (p. 700). D'une manière analogue, la 3-nitro-1,2-naphtoquinone F. 158° (v. B. 31, 2405) que l'on obtient par nitration de la β -naphtoquinone, se dédouble par action du chlore et de l'eau en dérivés *o*-substitués du benzène (p. 700); par contre, la 3,4-dichloro-1,2-naphtoquinone (v. plus haut) s'isomérisse tout d'abord sous l'influence des alcalis en acide dichloroxyindène-carbonique (p. 700). Le perchlore de fer oxyde la β -naphtoquinone en oxyde O(C₁₀H₅O₂)₂, F. 245° (B. 30, 2199), le permanganate en acide phtalique; l'acide sulfureux la réduit en β -naphthoquinone (p. 717), l'acide iodhydrique en β -naphtol (B. 26, R. 586).

6-Bromo-4-chloro-1-méthyl-2,3-naphtoquinone C₁₀H₅[6]Br[4]Cl[1]CH₃[2,3]O₂, prismes jaunes, Pt. de déc. 200°; on l'obtient par action de l'iode sur le sel de plomb correspondant du 2,3-dioxynaphtalène. Elle est inodore et n'est pas volatile.

La poudre de zinc et l'acide acétique la réduisent partiellement en dioxy-naphtalène correspondant. Elle se combine à l'o-phénylènediamine, de la même manière que les orthodicétones, en fournissant un dérivé de la naphthé-nazine (B. 42, 3375).

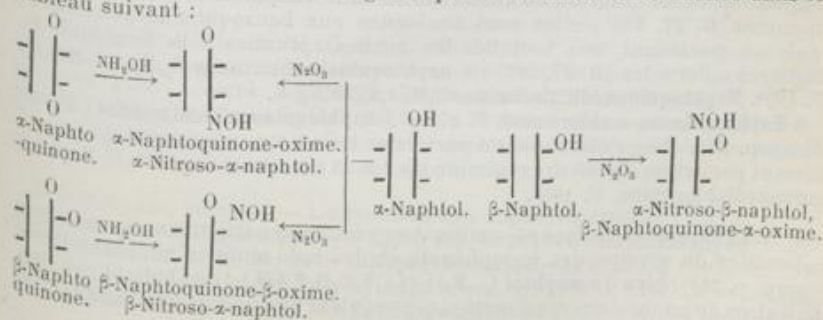
2,6- ou amphi-Naphtoquinone $C_{10}H_6[2,6]O_2$, cristaux jaune-rouge qui se décomposent à 130-135°; elle prend naissance par oxydation du 2,6-dioxy-naphtalène à l'aide de PbO_2 en solution benzénique. Elle est inodore, n'est pas volatile et se distingue des autres naphtoquinones par ses propriétés oxydantes beaucoup plus énergiques. L'acide iodhydrique étendu la réduit en 2,6-dioxy-naphtalène avec lequel elle se combine molécule à molécule en fournissant une quinhydrone cristallisant en aiguilles bleu-vert, Pt. de décomp. 124°. L'amphi-naphtoquinone est attaquée par les acides et les alcalis étendus; son produit de substitution dichloré, la 1,5-dichloro-amphi-naphtoquinone F. 206°, que l'on obtient de la même manière que l'amphi-naphtoquinone à partir du 1,5-dichloro-2,6-dioxy-naphtalène, est au contraire beaucoup plus stable (B. 40, 1406, 3971).

Dérivés azotés des naphtoquinones.

1. Naphtoquinone-phénylhydrazones. — Au contraire de ce qui a lieu dans le cas des benzoquinones (p. 250), les α - et β -naphtoquinones se combinent toutes deux à la phénylhydrazine en donnant naissance à des phénylhydrazones (B. 28, 2414). Les quinone-phénylhydrazones sont identiques aux benzène-azonaphtols (p. 714) (B. 32, 3100); de la même manière, les produits d'action des acylphénylhydrazines sur la β -naphtoquinone doivent être vraisemblablement envisagés comme des azonaphtols O-acylés (p. 714 et B. 40, 2153; A. 359, 353). Par contre, l' α -naphtoquinone fournit en se combinant avec les acyl-

benzoyl- et -méthylphénylhydrazine des produits : $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup NN(COC_6H_5)C_6H_5 \\ \diagdown O \end{matrix}$ et $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup NN(CH_3)C_6H_5 \\ \diagdown O \end{matrix}$, différents de ceux qui se forment par méthylation et benzoylation du 1,4-naphtolazobenzène : $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup N:NC_6H_5 \\ \diagdown OCOC_6H_5 \end{matrix}$ et $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup N:NC_6H_5 \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix}$ (C. 1900 I, 31).

2. Nitrosonaphtols, naphtoquinone-oximes. Par action d'une solution alcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine à l'ébullition sur les α - et β -naphtoquinones, il se forme des naphtoquinone-oximes que l'on peut également obtenir par action de l'acide nitreux sur les deux naphhtols et que l'on peut par suite envisager comme de véritables nitrosonaphtols : $C_{10}H_6(O)(NOH)$ ou $C_{10}H_6(OH)(NO)$ (comp. nitrosophénols p. 223). On peut ainsi obtenir trois dérivés isomères dont les relations génétiques sont mises en évidence dans le tableau suivant :



On obtient également des nitrosonaphtols par transposition des nitronaphtalènes : le β -nitronaphtalène chauffé avec la potasse alcoolique se transforme en β -nitroso- α -naphtol, l' α -nitronaphtalène en α -nitroso- α -naphtol (A. 355,299) ; les 1,5-, 1,6- et 1,8-dinitronaphtalènes traités par l'acide sulfurique fumant donnent respectivement naissance aux 5-, 6- et 8-nitro- α -nitroso- α -naphtols (p. 705 et A. 335, 139, 143) ; sous l'influence des alcalis, l'acide 1,3,8-nitronaphtalenedisulfonique se transpose en acide nitrosonaphtoldisulfonique (B. 36, 4164 ; 32, 2876).

Les trois nitrosonaphtols isomères sont des acides faibles. L'oxydation les transforme en nitronaphtols correspondants (p. 713).

α -Nitroso- α -naphtol, α -naphtoquinone-oxime, aiguilles incolores, F. 190°, et β -nitroso- α -naphtol, β -naphtoquinone- β -oxime, aiguilles jaunes, F. 162-164° (décomp.) (B. 36, 4163) ; la β -naphtoquinone-oxime s'obtient facilement de préférence par action de l'acide nitreux sur l'acide 1-oxy-2-naphtolique (p. 725) par élimination du groupement carboxyle (B. 26, 1280) ; α -nitroso- β -naphtol, β -naphtoquinone- β -oxime, prismes jaune-brun, F. 406° ; il précipite certains métaux de leurs sels et peut être utilisé à la séparation du nickel et du cobalt, du fer et de l'aluminium, enfin, à la recherche du cuivre (B. 18, 2728 ; 20, 283). L'acide α -nitroso- β -naphtolsulfonique $C_{10}H_6(SO_3H)O(NO)$ que l'on obtient par action de N_2O_5 sur l'acide β -naphtolsulfonique de Schäffer, (p. 745), est une matière colorante employée pour la teinture de la laine sous le nom de *vert naphtol* (B. 24, 3741). Produit d'action des vapeurs de NO_2 sur l'acide de Schäffer, v. B. 30, 487.

Les éthers oxydes des nitrosonaphtols que l'on obtient par action des iodures alcooliques sur les sels d'argent et d'autre part aussi par action des alcoylhydroxylamines sur les quinones (B. 18, 571, 2225) fournissent, par réduction, des aminonaphtols, ce qui milite en faveur de la formule oximique (p. 223) des nitrosonaphtols.

α -Naphtoquinonedioxime $C_{10}H_6-1,4-(NOH)_2$, F. 207°, action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur l' α -nitroso- α -naphtol (B. 21, 433).

β -Naphtoquinonedioxime $C_{10}H_6-1,2-(NOH)_2$, F. 149° ; on l'obtient par action du chlorhydrate d'hydroxylamine soit sur le β , α -, soit sur l' α , β -nitrosonaphtol (B. 17, 2064, 2582). Chauffé avec les alcalis, il donne, de la même manière que les glyoximes, un anhydride $C_{10}H_6 \begin{matrix} [1]N \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ [2]N \end{matrix}$, F. 78°, que l'on peut envisager comme un *naphtofurazane*. Les naphtoquinonedioximes fournissent par réduction des naphtylènediamines (p. 707).

3. Naphtoquinonechlorimines (v. p. 259). — Les naphtoquinonechlorimines et les naphtoquinonedichlorimines prennent respectivement naissance par action d'une solution de chlorure de chaux sur les aminonaphtols et les naphtylènediamines (B. 27, 238) ; elles sont analogues aux benzoquinonechlorimines, mais ne possèdent pas toutefois les mêmes aptitudes à la formation de matières colorantes (B. 27, 242) ; α -naphtoquinonechlorimine $C_{10}H_6[1,4](NCl)O$, F. 109°. Naphtoquinonedichlorimine $C_{10}H_6[1,4](NCl)_2$, F. 137°.

β -Naphtoquinone- α -chlorimine, F. 87° et β -naphtoquinone- β -chlorimine, pt. de décomp. 98° ; elles s'obtiennent à partir des 2,1- et 1,2-aminonaphtols et fournissent par action de l'hydroxylamine les β , α - et α , β -nitrosonaphtols. β -Naphtoquinonedichlorimine, F. 105°.

4. Naphtoquinone-imines et -aniles. A ce groupe appartiennent les matières colorantes du groupe des indophénols et des indo-anilines naphtaléniques (comp. p. 263) : *bleu d' α -naphtol* $C_{10}H_6[4]O[4]N.C_6H_5.N(CH_3)_2$; on l'obtient par condensation du naphtol avec la diméthyl-p-phénylènediamine ou avec la nitrosodi-

méthylaniline. L' α -naphtoquinone-imine simple n'est pas connue; on obtient par oxydation du 1-oxy-2,4-diaminonaphtalène un de ses dérivés, la 2-amino-1,4-naphtoquinone-imine $C_{10}H_8[2]NH_2[1]O[4]NH$ (A. 154, 303) que l'eau à l'ébullition transforme en 2-oxy-1,4-naphtoquinone-imine, F. 195° (B. 23, 2454), l'aniline en 2-amino-1,4-naphtoquinone-anile $C_{10}H_8[2]NH_2[1]O[4]NC_6H_5$, F. 129°, puis en 2-anilino-1,4-naphtoquinone-anile $C_{10}H_8[2]NHC_6H_5[1]O[4]NC_6H_5$, F. 187° (B. 13, 123; 21, 391, 676; C. 1910 I, 926); elle se combine à l'hydroxylamine en fournissant une oxynaphtoquinone-oxime dont les deux modifications, rouge et jaune, peuvent être facilement transformées l'une dans l'autre (B. 29, 1415). α -Naphtoquinone-anile $C_{10}H_8[1]O[4]NC_6H_5$, prismes rouges, F. 100° et β -naphtoquinone-anile $C_{10}H_8[1]O[2]NC_6H_5$, F. 103°, aiguilles vert sombre; ils prennent naissance par condensation alcaline du nitrosobenzène avec les α - et β -naphthols (B. 39, 1035). 2-Oxy-1,4-naphtoquinone-anile, F. 240° (décomp.); on l'obtient par action de l'aniline à froid sur l'acide β -naphtoquinone-4-sulfonique, produit d'oxydation de l'acide 1,2-aminonaphtol-4-sulfonique; cette réaction constitue une transposition d'un dérivé α -naphtoquinonique en dérivé β -naphtoquinonique. Les p-diamines se comportent comme les monoamines en conduisant d'une manière analogue à des matières colorantes dérivées des indoanilines hydroxylées (v. plus haut) (B. 27, 25, 3050). α -Naphtoquinone-imine-anile $C_{10}H_8(NH)(NC_6H_5)$, F. 129°, oxydation de la p-aminonaphtylphénylamine à l'aide d'HgO (A. 286, 186).

β -Naphtoquinone-imines, connues également sous le nom d'iminooxy- ou iminoacétonaphtalènes, par exemple $C_{10}H_8-1,2-O(NH)$ (p. 714); on les obtient par oxydation à l'air des 1,2-aminonaphtols en solution alcaline.

11. Alcools et produits d'oxydation correspondants.

A. Alcools. — Naphtylcarbinols, alcools naphthobenzylques $C_{10}H_7.CH_2OH$, α -F. 60°, E. 301°, β -E. 86°, ils s'obtiennent par action de l'acide nitreux sur les amines correspondantes (B. 21, 257); les chlorures de naphthobenzyle $C_{10}H_7.CH_2Cl$, α -E. 178°, β -F. 47°, se préparent par action du chlore sur les deux méthyl-naphtalènes (p. 703) à l'ébullition (B. 24, 3928). Ménaphtylamines, naphthobenzylamines $C_{10}H_7.CH_2NH_2$, α -E. 292°, β -F. 60°; on les obtient par réduction des thioamides naphthoïques correspondantes ou des naphtonitriles. α - et β -Naphtyl-nitrométhane $C_{10}H_7.CH_2NO_2$, F. 73° et 72°; ils donnent lieu aux mêmes phénomènes isomériques que le phénylnitrométhane (p. 271); on les obtient par condensation du nitrate d'éthyle avec les naphtylacétonitriles en présence d'éthylate de sodium et dédoublement, sous l'influence de la soude à l'ébullition, des nitroacétonitriles intermédiairement formés (p. 271 et B. 38, 508). α -Naphtyldiméthylcarbinol $C_{10}H_7[2]C(OH)(CH_3)_2$, F. 80°, condensation de CH_2MgI avec l' α -naphtylméthylcétone (v. p. 704) et du bromure d' α -naphtylmagnésium avec l'acétone. α -Naphtylphénylcarbinol $C_{10}H_7.CH(OH)C_6H_5$, F. 86°, et α -naphtyldiphénylcarbinol $C_{10}H_7.C(OH)(C_6H_5)_2$, F. 133°, condensation du bromure d' α -naphtylmagnésium respectivement avec la benzaldéhyde et la benzophénone (B. 37, 625, 2755). Autres naphtylcarbinols v. C. 1910 I, 1144.

B. Aldéhydes, cétones. — L'oxydation des naphtylcarbinols conduit à l' α -naphtalaldéhyde, aldéhyde naphthoïque $C_{10}H_7CHO$, E. 291° et β -naphtalaldéhyde, F. 59° (B. 20, 1115; 22, 2148; 44, 447). α -Naphtylacétaldéhyde $C_{10}H_7.CH_2CHO$, E. 163-166°, action de HgO et I sur l' α -vinylnaphtalène (C. 1908 II, 1780). α - et β -Naphtylméthylacétaldéhyde $C_{10}H_7.CH(CH_3)CHO$, E. 132° et F. 53°; on les obtient par

saponification et dédoublement (départ de CO_2) des éthers glycidiques qui prennent eux-mêmes naissance par condensation des α - et β -naphthylméthylcétone (v. plus loin) avec l'éther chloracétique en présence d'éthylate de sodium (comp. p. 281; C. 1908 I, 644). Le dérivé α s'obtient également par action de HgO et I sur l' α -propénylnaphtalène (C. 1908 II, 1780).

α - et β -Naphthylméthylcétone, α - et β -acétonaphtone $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_3$, dér. α -liquide, E.₁₂ 167°, dér. β -F. 51°, E.₁₁ 172° (C. 1896 I, 495); ils s'obtiennent par condensation du naphthalène avec le chlorure d'acétyle en présence de AlCl_3 et peuvent être séparés par l'intermédiaire de leurs picrates; les chlorures de naphthylméthylcétone perdent facilement HCl en fournissant des α - et β -naphtylacétylènes qui, sous l'influence de l'acide sulfurique, régénèrent les cétones. L' α -acétonaphtone oxydée par KMnO_4 conduit à l'acide α -naphtylglyoxylique $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCOOH}$, F. 113°, qui se forme également par saponification du cyanure de naphtoyle obtenu lui-même à partir du chlorure de naphtoyle. Acide α -naphtoyl-o-benzoïque $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COC}_6\text{H}_5\text{COOH}$, F. 173°, condensation du naphthalène avec l'anhydride phtalique en présence de AlCl_3 (B. 33, 448). Les naphthylméthylcétone, comme l'acétophénone (p. 294), se combinent aux iodures alcooliques en présence d'amidure de sodium en donnant naissance à des triacétylnaphtones (C. 1910 II, 83). Autres acylnaphtylcétone v. C. 1908 II, 948. Phénylnaphtylcétone $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COC}_6\text{H}_5$, v. C. 1908 II, 1357.

1,4- et 2,1-Naphtolaldéhyde, aldéhyde oxynaphtoïque $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})\text{CHO}$, F. 181° et 81°; elles s'obtiennent surtout facilement par la méthode de Gattermann (p. 353) sous forme de leurs aldimes et par action de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique en présence de ZnCl_2 sur les naphtoles (B. 32, 284; v. C. 1901 I, 1010). 1,2-Naphtolaldéhyde; on l'obtient par dédoublement à l'aide de soude caustique du produit de condensation que le chlorure d'isatine fournit avec l' α -naphtol (v. ce nom) (M. 29, 382; 30, 277). Lorsqu'on applique aux acides naphtolaldéhyde-sulfoniques la synthèse au chloroforme de Reimer on obtient des acides naphtolaldéhyde-sulfoniques (C. 1898 II, 799). 1-Naphtol-3-méthylcétone $\text{C}_{10}\text{H}_6[1](\text{OH})[3](\text{COCH}_3)$, F. 174°, condensation de l'acide β -benzylidène-lévulique (v. p. 698 et B. 34, 3201). 1,2-Naphtolméthylcétone v. B. 28, 1946. péri-Dioxynaphtylcétone $(\text{HO})_2[1,8]\text{C}_{10}\text{H}_6\text{COR}$, condensation des acides monobasiques avec le péri-dioxynaphtalène en présence de chlorure de zinc. Toutes ces cétones sont des colorants teignant sur mordants (C. 1901 II, 1287).

C. Acides naphthalénemonocarboniques. — Acide α -naphtoïque, acide α -naphthalénique $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\alpha\text{-COOH}$, F. 160°; on l'obtient : 1. par saponification de l' α -naphtonitrile (p. 727) (B. 20, 242; 21, R. 834); 2. par fusion de l'acide α -naphthalène-sulfonique avec le formiate de sodium; 3a. par fixation directe de CO_2 sur l' α -bromonaphtalène en présence de magnésium en milieu étheré (B. 37, 627); 3b. par condensation du bromonaphtalène avec l'éther chlorocarbonique au moyen du sodium; 4. par condensation du naphthalène avec le chlorure d'oxalyle ou le chlorure d'urée en présence de AlCl_3 (B. 23, 1190; 44, 204). Acide β -naphtoïque, acide β -naphthalénique, F. 182°; on l'obtient à partir du β -naphtonitrile (B. 24, R. 725) ou par oxydation des β -alcoylnaphtalènes (B. 17, 1527; 21, R. 355). Les deux acides distillés sur de la baryte perdent CO_2 en régénérant le naphthalène.

Acides naphthalénecarboniques homologues. — Acide α -naphtylacétique $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\alpha\text{-CH}_2\text{COOH}$, F. 131°, nitrile, E.₁₈ 194°, réduction de l'acide α -naphtylglyoxylique (v. plus haut); acide β , F. 139°, nitrile, F. 80°, à partir du chlorure de β -naphtolbenzyle par l'intermédiaire du nitrile (B. 29, 2373). Acides α - et β -naph-

tylacryliques $C_{10}H_7, CH:CHCOH$, F. 205° et 196°; on les obtient par la synthèse de Perkin, par action de l'acétate de soude et de l'anhydride acétique sur les naphthalaldéhydes. Par action du propionate de sodium, ils perdent CO_2 en fournissant presque uniquement le propénylnaphtalène (p. 704)

(C. 1897 II, 800). α - et β -**Naphtocoumarine** $C_{10}H_6 \begin{matrix} CH:CH \\ | \\ O-CO \end{matrix}$, F. 141° et 118°; elles s'obtiennent ainsi que leurs dérivés alcoylés par les méthodes de préparation des coumarines (v. p. 461), condensation du naphtol avec l'acide malique, l'éther acétylacétique etc... en présence de SO_2H_2 ou à partir des naphtolaldéhydes par la synthèse de Perkin (B. 36, 1966; 37, 4484; M. 30, 280).

Acides β -phényl- et β -naphyl- α -naphthoïques; ils sont identiques aux *acides chrysénique et picénique*, (v. chrysène et picène, p. 741).

Acides naphthoïques substitués. Par nitration de l'acide α -naphthoïque, on obtient les **acides 1,5- et 1,8-nitronaphthoïques**, F. 239° et 275°, qui par action de l'acide nitrique à l'ébullition, fournissent respectivement les 1,5-(α) et 1,8-(β)-dinitronaphtalènes. **Acide 1,4-nitronaphthoïque**, F. 220°; on l'obtient par saponification de son nitrile qui prend lui-même naissance par action du cyanure double de cuivre et de potassium sur le dérivé diazoïque de l'1,4-nitronaphtylamine. L'acide 1,5 réduit par le sulfate de fer et l'ammoniaque donne naissance à l'**acide 1,5-aminonaphthoïque** stable $C_{10}H_6(NH_2)COOH$, F. 212° (B. 49, 1982); l'**acide 1,8-ou péri-aminonaphthoïque** que l'on obtient à partir de l'acide nitré 1,8 fournit facilement, par contre, de la même manière que les acides

1,8-aminosulfoniques, un anhydride, le **naphlostyryle** $C_{10}H_6 \begin{matrix} [4]CO \\ | \\ [8]NH \end{matrix}$, F. 179° (B. 19, 1131; 20, 242; 35, 4218). **Acide 1,4-aminonaphthoïque**, F. 177° (B. 28, 1842). **Acides nitro- β -naphthoïques**, v. B. 24, R. 637. **Acide 2,3-aminonaphthoïque**, F. 214°, action de l'ammoniaque sur l'acide oxynaphthoïque correspondant (B. 28, 3089). Autres acides nitro- et aminonaphthoïques, v. C. 1899 I, 288. **Acides 1,3- et 1,4-diamino- β -naphthoïques**, F. 85° et 185° (en se décomposant en CO_2 et 1,3- ou 1,4-naphtylènediamine). Ses éthers sels ont pu être préparés par voie synthétique (p. 699) (C. 1907 II, 68, 539).

Acides oxynaphthoïques, acides naphtolcarboniques. — Ceux de ces acides qui renferment leurs groupements OH et COOH en position ortho s'obtiennent, comme les acides phénolortho-carboniques (p. 361), en chauffant les naphtols en solution toluénique avec du sodium en présence de CO_2 : l'**acide 1,2-(α)-naphtolcarbonique** $C_{10}H_6[1](OH)[2](COOH)$, F. 186°, s'obtient par cette méthode à partir de l' α -naphtol; le β -naphtolate de sodium chauffé à 120-145° dans un courant de CO_2 donne naissance à l'**acide 2,1-(β)-naphtolcarbonique**, F. 156° (décomp.); à 200-250°, par contre, on obtient l'**acide 2,3-naphtolcarbonique**, F. 216°. Les éthers oxydes de l'acide β -naphtolcarbonique $RO[2]C_{10}H_6COOH$ prennent naissance par la réaction de Grignard, lorsqu'on fait agir un courant de CO_2 sur les dérivés magnésiens mixtes des éthers oxydes de l' α -bromo- β -naphtol (C. 1904 I, 519). Le groupement carboxyle de l'acide 2,1-(β)-naphtolcarbonique jouit d'une mobilité remarquable; par action directe de la chaleur ou de l'eau à l'ébullition, cet acide donne naissance au β -naphtol, par action de l'acide nitreux à l' α -nitroso- β -naphtol (p. 721); par condensation avec les sels de diazobenzène, il conduit au benzène-azo- β -naphtol, etc...

L'acide 2,3 par contre est très stable et tout à fait analogue à l'acide salicylique; la couleur jaune intense qu'il possède lui a fait attribuer la formule d'un acide céto-dihydronaphthoïque $C_{10}H_6 \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH=CCOOH \end{matrix}$; cette formule se

trouve vérifiée par l'action de la phénylhydrazine sur l'acide : il se forme vraisemblablement tout d'abord une hydrazone qui conduit ultérieurement par condensation indolique à l'acide phénonaphtocarbazolcarbonique (B. 29, 265 ; v. également M. 31, 917).

Le chlorure de thionyle réagit sur les acides α - et β -naphtolcarboniques en fournissant les chlorures correspondants (C. 1901 II, 1119). L'acide 2,3-naphtolcarbonique traité par PCl_5 conduit au chlorure d'acide 2-chloro-3-naphtoïque, incolore, F. 56°, E.₁₀₀ 248° (B. 34, 4158).

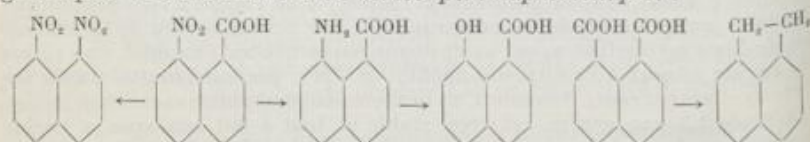
Les chlorures d'acides 1,2-naphtoïque et acétyl-2,3-naphtoïque se condensent avec l'éther malonique sodé de la même manière que le chlorure d'acide acétylsalicylique (comp. p. 472) en donnant naissance aux β -oxy-1,2- et 2,3-naph-tocoumarines, *acide naphtotétronique* : $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{matrix} \text{C(OH):CH} \\ \text{O} \text{---} \text{CO} \end{matrix}$, F. 258° et 240° (A. 367, 253 ; 368, 43).

Les trois acides α -naphtolcarboniques chauffés avec l'anhydride acétique donnent naissance aux *naphtoxanthonés* $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{matrix} \text{O} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_6$ (B. 25, 1642).

Acide 1,8- ou péri-naphtolcarbonique ; il s'obtient par dédoublement du dérivé diazoïque de l'acide 1,8-aminonaphtoïque et se transforme facilement, comme cet acide lui-même, en un *anhydride*, la γ -lactone correspondante $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{matrix} \text{[1]O} \\ \text{[8]CO} \end{matrix}$ F. 169°.

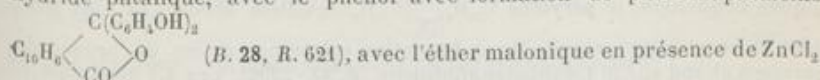
L'acide 2,3-oxynaphtoïque traité par le chlorure de diazobenzène fournit un dérivé azoïque mixte qui, par réduction, se dédouble en **acide 1,2,3-amino-oxynaphtoïque** ; ce dernier acide donne lui-même naissance, par action de l'acide sulfurique à l'ébullition, à l'**acide 1,2,3-dioxynaphtoïque**, F. 215° (décomp.) que l'on obtient également par action de CO_2 sur la β -naphtohydroquinone sodée et qui se transforme par oxydation en **acide β -naphtoquinonecarbonique** (B. 28, 3089). L' α -naphtohydroquinone sodée soumise à l'action d'un courant de CO_2 conduit à l'**acide 1,4-dioxy-2-naphtoïque**, F. 186° (décomp.) ; il se forme simultanément dans cette réaction un produit de condensation de cet acide appartenant à la série anthracénique (J. pr. Ch. [2] 62, 47). **Acide 1,3-dioxy-2-naphtoïque**, *acide naphtorésorcinecarbonique*, F. 143° (décomp.) ; il se prépare par saponification de son éther éthylique, F. 83°, que l'on obtient lui-même synthétiquement par action de l'acide sulfurique concentré sur l'éther phénacétylmalonique (v. p. 699) (A. 298, 383). Autres acides dioxynaphtoïques, v. B. 29, 39.

D. Acides naphthalènedi- et -polycarboniques. — Parmi les 9 acides naphthalènedicarboniques connus, l'acide 1,8- ou péri-, **acide naphtalique** C_{10}H_6 [1,8](COOH)₂ est particulièrement intéressant ; on l'obtient par oxydation de l'acénaphtène (p. 729) et par saponification de son seminitrile qui se forme lui-même à partir du dérivé diazoïque de l'acide péri-amino-naphtoïque. Le schéma suivant permet de se rendre compte des relations génétiques de toute une série de *dérivés péri-naphthaléniques* :



péri-Dinitro-naphthalène. Ac. péri-nitro-naphtoïque. Ac. péri-amino-naphtoïque. Ac. péri-naphtolcarbonique. Ac. naph-talique. Acénaphtène.

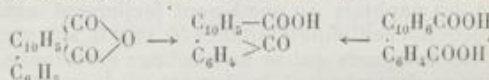
L'acide naphtalique, aussi bien que les autres dérivés périsubstitués analogues (v. plus haut et p. 715), se décompose sans fondre, dès 180°, en eau et anhydride $C_{10}H_6(CO)_2O$, F. 266°, que l'on obtient facilement, d'autre part, par action de l'acide chlorhydrique alcoolique sur l'acide et dans un certain nombre d'autres réactions; l'anhydride naphtalique se condense, comme l'anhydride phtalique, avec le phénol avec formation de phénolnaphtaléine



avec formation de péri-naphtindanedione $C_{10}H_6 \begin{array}{c} [1]CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ [8]CO \end{array} CH_2$ (C. 1911 I, 1633).

Naphtalimide $C_{10}H_6(CO)_2NH$, F. 300°, elle conduit par action de l'hypochlorite de sodium au naphlostyryle (p. 725) (B. 43, 440). Naphtalanile, naphtalphénylhydrazilite et autres dérivés de l'acide naphtalique, v. B. 28, 360; 32, 3283; C. 1902 II, 898; A. 327, 77. **Acide 1,2-naphtalènedicarbonique**, saponification de son nitrile (v. plus loin); il fond à 175° en se transformant en anhydride, F. 105° (B. 25, 2475). **Acide 1,5-naphtalènedicarbonique**, v. B. 29, R. 516. **Acide 1-phénylnaphtalène-2,3-dicarbonique** $C_6H_5 \begin{array}{c} CH=C(COOH) \\ \diagdown \quad \diagup \\ C(C_6H_5)_2 \end{array} C(COOH)$; on l'obtient sous forme de

son anhydride, F. 255°, par une réaction analogue à la polymérisation des carbures acétyléniques en carbures benzéniques (p. 47), lorsqu'on chauffe l'acide phénylpropionique $C_6H_5C \equiv CCOOH$ avec l'anhydride acétique (p. 467, 698) et par exposition à la lumière d'une solution benzénique d'anhydride dibenzylidène-succinique (p. 680). L'anhydride incolore soumis à l'action de SO_2H_2 concentré se transforme en acide allochrysocétocarbonique, aiguilles rouge Bordeaux, F. 288°, qui, fondu avec les alcalis, se transforme en un **acide 1-phénylnaphtalènedicarbonique** isomère, F. 288° (B. 40, 3372, 3839; C. 1908 II, 1357):



Acide naphtalénetétracarbonique $C_{10}H_4[1,4,5,8](COOH)_4$; il renferme ses carboxyles dans les deux positions péri du naphtalène et s'obtient par oxydation de l'acide pyrénique (p. 742).

Naphtonitriles, cyanonaphtalènes. — Les naphtonitriles s'obtiennent par distillation des sels alcalins de l'acide naphtol-sulfonique ou des éthers phosphoriques des naphtols avec le cyanure de potassium ou le ferrocyanure de potassium ou à partir des naphtylaminés par l'intermédiaire de leurs dérivés diazoïques (B. 21, R. 834).

α-Naphtonitrile. α-cyanonaphtalène $C_{10}H_7CN$, F. 37°, E. 298°; il s'obtient également à partir de la formyl-naphtylamine $CHO.NHC_{10}H_7$. **β-Cyanonaphtalène**, F. 66°, E. 304°. **1,2-Dicyanonaphtalène** $C_{10}H_6[1,2](CN)_2$, F. 190°, distillation de l'acide 1,2-chloronaphtalènesulfonique avec le ferrocyanure de potassium (B. 25, 2475). Autres dicyanonaphtalènes isomères, v. A. 152, 289; J. 1869,

483, etc. **1,4-Dicyano-2,3-dioxynaphtalène** $C_6H_4 \begin{array}{c} C(CN):COH \\ \diagdown \quad \diagup \\ C(CN):COH \end{array}$, F. 291°; on l'obtient synthétiquement par condensation de l'éther oxalique avec le cyanure d'oxylylène (p. 698).

12. Dérivés du binaphtyle, du dinaphtylméthane et du trinaphtylméthane. — Un certain nombre de **binaphtyles** isomères prennent naissance lorsqu'on fait passer des vapeurs de naphtalène à travers des tubes au rouge, par con-

forme
ment
(B. 29,

ues en
phtol-
oïque,

onden-
l'acide
3-naph-
7, 253;

étique

dérivé
comme
(110)
(8)CO

fournit
2,3-ami-
tion de
comp.)
quinone
bonique
courant
e forme
et acide
dioxy-2-
pare par
synthé-
acétyl-
3, 29, 39.

naphta-
te $C_{10}H_6$
ydation
qui se
amino-
relations



naphtène.

densation du naphthalène en présence d'AlCl₃ à chaud, par action de Na ou du bronze de cuivre sur les bromo- et iodonaphthalène, enfin par action de la chaleur sur le mercure-binaphtyle Hg(C₁₀H₇)₂ (B. 28, R. 184), etc. L' α,α -binaphtyle chauffé à 140° avec AlCl₃ donne naissance, par union des deux restes naphthaléniques en position péri, à un carbure renfermant 5 noyaux benzéniques condensés, le **pérylène** C₁₆H₆⁽¹¹⁾₍₈₎, feuilletts bronzés, F. 262-265°,

dont la constitution résulte de sa formation même par action du bronze de cuivre à chaud sur le 1,8-diiodonaphthalène (B. 43, 2202). Les **4,4-diamino-1,1-binaphtyles** ou **naphtidines**, correspondant aux benzidines ou 4,4-diaminodiphénylènes, se forment à côté de 1,1-diamino-2,2-dinaphtylène ou **dinaphtylines** par transposition des hydrazonaphthalènes (p. 709) ou directement par action de l'acide sulfurique 80 p. 100 sur les naphtylamines en présence d'agents d'oxydation tels que l'oxyde de fer, etc. (B. 25, R. 949); on obtient de la même manière, par action du perchlorure de fer sur les naphhtols, des **dinaphtols**. Quinones dicycliques de la série du binaphtyle, v. *J. pr. Ch.* [2], 62, 31; B. 42, 1058.

Les dinaphtylméthanes et leurs dérivés prennent naissance par des méthodes analogues à celles qui ont permis d'obtenir les dérivés de la série du diphenylméthane (p. 603); α_2 - et β_2 -**dinaphtylméthane** CH₂(C₁₀H₇)₂, F. 109° et 92°; α,β -**dinaphtylméthane**, F. 96°, v. B. 44, 449; α_3 -**trinaphtylméthane** (C₁₀H₇)₃CH, F. 191°, réduction du carbinol correspondant par HI en milieu acétique (B. 44, 1105); le **trichloréthylidène- α,α -dinaphtyle** CCl₂CH(C₁₀H₇)₂, F. 156°, se transforme par action de l'alcool et de la poudre de zinc à chaud (v. p. 648) en α,α -**naphostilbène** C₁₀H₇·CH:CHC₁₀H₇, F. 161°; ce dernier carbure se transforme sous l'action de la chaleur en picène, avec lequel il possède des relations génétiques étroites (p. 741). β,β -**Naphostilbène**, F. 255° (B. 38, 509). Les naphtylamines et les naphhtols se combinent facilement aux aldéhydes en fournissant des alcoylidenedinaphtylamines (C. 1900 II, 481, etc.) et des alcoylidenedinaphtols; les composés qui se forment par combinaison du β -naphhtol avec les aldéhydes se déshydratent facilement en donnant naissance à des **xanthènes** (v. ce nom): ils renferment par suite vraisemblablement leurs groupements alcoylidènes en position ortho par rapport aux oxhydryles; le β -**dinaphtolméthane**, F. 194°, conduit par action de POCl₃ au dinaphtoxanthène

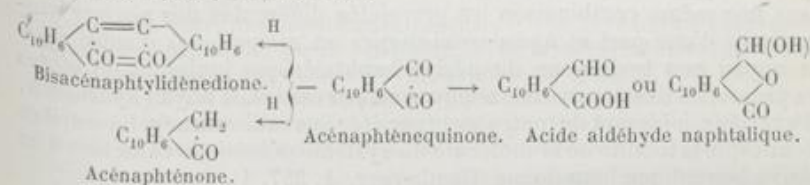
C₁₀H₆ $\left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle$ C₁₀H₆; la benzaldéhyde se combine au β -naphhtol en fournissant, d'une part un acétal et, d'autre part, le **ms-phénylnaphtoxanthène** C₆H₅CH(C₁₀H₆)₂O (B. 25, 3477; 26, 83). Le chloroforme réagit sur le β -naphhtol sodé à 150° en fournissant un anhydride du trioxytrinaphtylméthane HOC₁₀H₆CH[C₁₀H₆]O, F. 273°, que l'on obtient également par condensation du β -naphhtol avec la β -naphhtolaldéhyde (C. 1901 I, 945, 1010).

α,α - et β,β -**Dinaphtylcarbinol** (C₁₀H₇)₂CHOH, condensation du bromure d' α - et de β -naphhtylmagnésium avec l'éther formique; α,α,α - et α,α,β -**trinaphtylcarbinol** (C₁₀H₇)₃COH, F. 169° et 264°. Le groupement oxhydryle des dinaphtylcarbinols, au contraire de celui des trinaphtylcarbinols — et cette différence est très remarquable — possède une mobilité tout à fait analogue à celle du groupement OH des diphenyl- et triphénylcarbinols (p. 607, 621). Par action de l'acide chlorhydrique, on obtient facilement les dérivés chlorés correspondants (C₁₀H₇)₂CHCl, qui soumis à l'action du Mg et de CO₂, donnent eux-mêmes naissance aux **acides $\alpha\alpha$ - et β,β -dinaphtylacétiques** (C₁₀H₇)₂CHCO₂H, F. 228° et 179°. Traités par le zinc et l'acide chlorhydrique, les dinaphtylcarbinols se

déshydratent facilement en α,α - et β,β -dinaphtofluorènes (p. 744) (B. 42, 2377, 2392; 43, 2824).

Un grand nombre de matières colorantes appartenant au groupe des naphtyldiphényl-, dinaphtylphényl- et trinaphtylméthane ont pu être préparées par les méthodes générales connues. Elles ne présentent aucun intérêt au point de vue pratique par suite de leur insolubilité et de leur prix de revient élevé (B. 37, 1899).

13. Acénaphtène. — L'acénaphtène ou péri-éthylènenaphtylène $C_{10}H_6$ $\begin{matrix} \{1\}CH_2 \\ \{8\}CH_2 \end{matrix}$ F. 95°, E. 277°, constitue un dérivé tout à fait caractéristique du naphthalène, il prend naissance par action de la chaleur sur l' α -éthyl-naphtalène ou par action de la potasse alcoolique sur l' α -brométhyl-naphtalène $C_{10}H_7.CH_2.Br$. On le rencontre dans le goudron de houille d'où on peut l'extraire. La position 1,8- du groupement éthylénique est démontrée par l'oxydation de l'acénaphtène en acide naphtalique (p. 726) à l'aide de bichromate de soude et d'acide sulfurique; il se forme comme produit accessoire dans cette oxydation de l'acénaphtènequinone $C_{10}H_6(CO)_2$, F. 261°, qui, par réduction à l'aide de poudre de zinc et d'acide acétique, se transforme en acénaphténone $C_{10}H_6O$, F. 121°, composé que l'on obtient aussi synthétiquement par action de $AlCl_3$ sur le chlorure d' α -naphtylacétyle (C. 1911 I, 359); l'acide iodhydrique et le phosphore le transforment en bisacénaphtylidènedione ($C_{10}H_6O_2$), F. 294°; les alcalis ouvrent sa chaîne en conduisant à l'acide aldéhyde naphtalique (B. 26, R. 710; A. 290, 495; C. 1899 II, 378; 1909 II, 775) :



La monoxime de l'acénaphtènequinone $C_{10}H_6O(NOH)$, F. 230°, subit la transposition de Beckmann en donnant naissance à la naphthalimide (C. 1903 I, 881).

L'acénaphtène fournit, par bromuration, nitration et acidylation, des dérivés substitués en position 4, dont la constitution peut être établie par transformation en dérivés correspondants de l'acide naphtalique (A. 327, 77; B. 43, 2473).

L'acénaphtènequinone se combine facilement en présence d'agents de condensation tels que $AlCl_3$, $ZnCl_2$, aux carbures aromatiques, aux amines et

aux phénols en donnant naissance à des diarylacénaphténones $C_{10}H_6 \begin{array}{l} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(R)_2 \diagup \end{array}$ (B. 43, 2915). 9,9-Diphénylacénaphténone $C_{10}H_6 \begin{array}{l} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(C_6H_5)_2 \diagup \end{array}$, F. 174°; on l'obtient

également à partir du 9,10-diphényl-acénaphtèneglycol $C_{10}H_6 \begin{array}{l} \diagup C(OH)C_6H_5 \diagdown \\ \diagdown C(OH)C_6H_5 \diagup \end{array}$,

F. 156°, produit d'action de C_6H_5MgBr sur l'acénaphtènequinone, par action de l'acide chlorhydrique à chaud (transposition pinacolique). L'acénaphtènequinone se condense avec l'indoxyle (v. ce nom) et le thioindoxyle (β -oxythionaphtène) en fournissant respectivement deux colorants pour cuve violet et

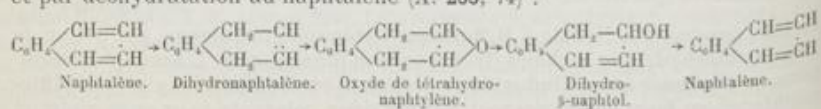
rouge : $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{array} C:C \begin{array}{l} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C_{10}H_6 \diagup \end{array}$ et $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown S \diagup \end{array} C:C \begin{array}{l} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C_{10}H_6 \diagup \end{array}$ (B. 41, 3331; C. 1909 II, 775).

Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acénaphène sur de l'oxyde de plomb chauffé au rouge, on obtient par élimination de 2H l'acénaphtylène $C_{10}H_8$ $\begin{matrix} \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH} \end{matrix}$, tables jaunes (B. 26, 2354), F. 92°, E. 270° (décomp.), que l'acide chromique oxyde en acide naphtalique. Synthèse des acénaphtylènes substitués, v. A. 369, 437. Lorsqu'on chauffe de l'acénaphène avec du soufre vers 290°, on obtient le dinaphtylénethiophène $C_{10}H_6$ $\begin{matrix} \text{C} & \text{C} \\ \diagdown & \diagup \\ \text{C} & \text{S} & \text{C} \\ \diagup & \diagdown \end{matrix}$ $C_{10}H_6$, aiguilles rouges, F. 278°, à côté d'un carbure jaune $\left[C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{matrix} \right]_3$: le trinaphtylbenzène, F. 387° (B. 36, 962). L'acénaphène réduit par l'hydrogène en présence de nickel donne naissance au tétrahydroacénaphène, E. 254° (C. 1901 II, 202) et au décahydroacénaphène, E. 230-234° (B. 42, 2094).

14. Dérivés hydronaphtaléniques.

Au naphtalène se rattachent les carbures hydronaphtaléniques, de la même manière que les carbures hydroaromatiques au benzène. Le naphtalène et ses dérivés fixent plus facilement l'hydrogène et les halogènes que les dérivés benzéniques. Les dérivés naphtaléniques hydrogénés dans un seul noyau sont particulièrement intéressants parce qu'ils réunissent dans une même combinaison les propriétés différentes des noyaux aromatiques d'une part et hydroaromatiques ou alicycliques d'autre part. Le noyau non hydrogéné du dérivé naphtalénique jouissant de toutes les propriétés des noyaux benzéniques et, par contre, le noyau hydrogéné, alicyclique, jouissant de toutes les propriétés des radicaux acycliques, il en résulte que la totalité de la molécule du système possède le caractère d'un dérivé benzénique homologue (Bamberger, A. 257, 1).

A. Dérivés du dihydronaphtalène. — Le naphtalène hydrogéné par le sodium au sein de l'alcool éthylique à l'ébullition donne naissance au dihydronaphtalène $C_{10}H_{10}$, F. 15°, E. 212°, renfermant ses deux atomes d'H en position 1,4 comme le montre sa transformation par oxydation en acide o-phénylène-diacétique. On doit donc l'envisager comme le carbure de l' α -naphtoquinone. Le dihydronaphtalène jouit de propriétés analogues à celles des oléfines, par exemple de l'éthylène : il fixe, en effet, facilement sur sa molécule deux atomes ou groupements atomiques monovalents ; il fixe le brome en donnant un dibromure, ClOH en fournissant une chlorhydrine (p. 732) qui se transforme facilement en oxyde de tétrahydronaphtylène (p. 733) ; cet oxyde peut lui-même se transposer en 1,2-dihydro- β -naphtol $C_{10}H_{10}O$, E. 28 162-168° qui par oxydation donne naissance à l'acide carboxydihydro-isocoumarique (p. 700) et par déshydratation au naphtalène (A. 288, 74) :



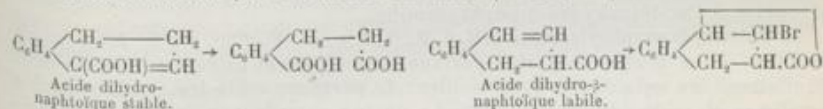
Phényldihydronaphtalène C_6H_5 $\begin{matrix} \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{matrix}$, F. 50°, on l'obtient par action d'une solution de carbonate de soude ou mieux encore de diéthylaniline à

l'ébullition sur l'acide phénylbromotétrahydronaphtoiïque (p. 733) (A. 306, 235).

Dichlorure de naphtalène $C_{10}H_8Cl_2$, action du chore (chlorate de potassium et acide chlorhydrique) sur le naphtalène; huile jaunâtre qui dès 40-50° perd HCl en se transformant en α -chloronaphtalène.

Acides dihydronaphtoiïques $C_{10}H_8CO_2H$. — Les acides α - et β -naphtoiïques réduits par l'amalgame de sodium fixent tout d'abord deux atomes d'H sur le noyau qui porte le carboxyle en fournissant à froid les **acides dihydronaphtoiïques labiles**, non saturés- β, γ ; à chaud, les **acides dihydronaphtoiïques stables**, non saturés- α, β ; acide α -, stable, F. 125°, α -, labile, F. 91°; β -, stable, F. 161°, β -, labile, F. 104°.

Sous l'influence de la soude à l'ébullition, les modifications labiles se transforment en modifications stables. L'acide α -stable donne naissance par oxydation permanganique, à l'acide carboxyhydrocinnamique, l'acide labile uniquement à l'acide oxalique et à l'acide phtalique; le dibromure de l'acide β labile se transforme, au contraire de ce qui a lieu pour la modification stable, en une lactone bromée; tous ces faits conduisent à attribuer aux acides stables α et aux acides labiles β les formules suivantes (A. 266, 169) :



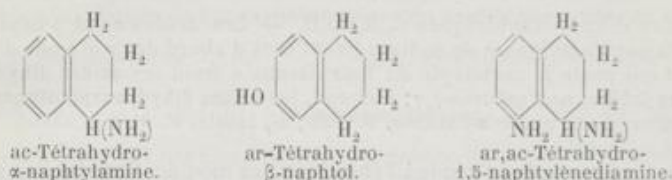
Les acides dihydro- β -naphtoiïques régénèrent par oxydation à l'aide de ferriocyanure de potassium l'acide β -naphtoiïque. De la même manière que d'autres acides non saturés α, β , l'acide dihydronaphtoiïque α stable, pris sous forme d'éther éthylique, fixe l'éther acétylacétique sodé en donnant naissance à un acide β -cétonique qui se condense, d'ailleurs, immédiatement par élimination d'alcool en fournissant un dérivé halogéné du phénanthrène (p. 736) (B. 31, 1896).

Acide α -phényldihydro- β -naphtoiïque $C_{16}H_{14}(C_6H_5)COOH$, F. 191°; on l'obtient par condensation de l'acide dibenzylidènepropionique (p. 679) à l'aide du mélange acide acétique-acide sulfurique (A. 306, 156).

B. Dérivés tétrahydronaphtaléniques. — **Tétrahydronaphtalène** $C_{10}H_{12}$, E. 206°; on l'obtient par hydrogénation du naphtalène à l'aide de sodium et d'alcool amylique, de HI et P ou d'hydrogène en présence de Ni divisé à 190°, enfin par élimination du groupement NH_2 dans la molécule de l'ar-tétrahydronaphtylamine: ce dernier mode de formation montre que les atomes d'H sont contenus dans un seul noyau (p. 732). **Tétrachlorure de naphtalène** $C_{10}H_8Cl_4$, F. 182°, action d'un courant de chlore sur une solution chloroformique de naphtalène; il se transforme par action de la potasse alcoolique à l'ébullition en dichloronaphtalène (p. 704). Oxydation du tétrachloronaphtalène, v. B. 28, R. 392. Produits d'addition chlorés des naphtalènes chlorés et sulfonés, v. B. 24, R. 713. **Tétrabromure de naphtalène**, F. 111° (C. 1897 I, 984).

Les produits d'hydrogénation des naphtylamine et des naphtol, que l'on obtient par action directe du sodium au sein de l'alcool amylique à l'ébullition, sont particulièrement intéressants; les quatre atomes d'H fixés sont contenus dans un seul noyau. Si ce noyau renferme également les groupements OH et NH_2 , le composé hydrogéné qui prend naissance ne possède plus le caractère véritable d'une naphtylamine ou d'un naphtol, mais jouit au contraire de toutes les propriétés d'un dérivé benzénique aminé ou hydroxylé dans la

chaîne latérale; si, par contre, l'hydrogénation porte sur le noyau non substitué, les composés qui prennent naissance possèdent le caractère de véritables amines phénoliques et de véritables phénols; les premiers de ces dérivés tétrahydrogénés sont des dérivés *acycliques-cycliques* ou *alicycliques* (ac-), les derniers au contraire de véritables dérivés *aromatiques* (ar-):



L' α -naphthylamine et l' α -naphthol fournissent par réduction l'ar-tétrahydro- α -naphthylamine et l'ar-tétrahydro- α -naphthol, les dérivés β donnent simultanément naissance aux dérivés tétrahydrogénés ar- et ac- et principalement aux dérivés alicycliques. La 1,5-naphthylènediamine fournit la ac,ar-tétrahydro-naphthylènediamine qui conduit, par substitution du groupement NH_2 par l'hydrogène, à l'ac-tétrahydro- α -naphthylamine.

ar-Tétrahydronaphthylamines $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_9 \cdot (\text{C}_8\text{H}_8)$, α -, E. 275°, β -, E. 276°, bases faibles; elles fournissent des dérivés diazoïques et azoïques, et réduisent facilement les sels des métaux nobles; le permanganate les oxyde en acide oxalique et acide adipique (p. 700). Le dérivé α oxydé par l'acide chromique donne naissance à l'ar-tétrahydro- α -naphthoquinone $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 \cdot (\text{C}_8\text{H}_8)$, F. 55°, composé analogue à la benzoquinone et qui jouit de propriétés oxydantes beaucoup plus énergiques que l' α -naphthoquinone. **Ac-Tétrahydronaphthylamines** $\text{C}_6\text{H}_9 \cdot (\text{C}_8\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2)$, α -, E. 246°, β -, E. 249°, bases fortes qui fixent CO_2 de l'air; elles ne fournissent pas de dérivés diazoïques; l'oxydation permanganique n'ouvre que la chaîne hydrogénée avec formation d'acide o-carboxycinnamique. La β -ac-tétrahydronaphthylamine peut se dédoubler à l'aide de l'acide *d*-bromocamphresulfonique en fournissant une modification dextrogyre (C. 1899 II, 255; 1900 I, 862). **ac,ar-Tétrahydro-1,5-naphthylènediamine** $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_9 \cdot (\text{C}_8\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2)$, F. 77°, E. 264°; elle réunit à la fois les propriétés d'une amine aromatique et d'une amine alicyclique; elle se dédouble en deux composants actifs dextrogyre et lévogyre.

ar-Tétrahydro- α -naphthol $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_9 \cdot (\text{C}_8\text{H}_8)$, F. 69°, E. 265°; on l'obtient également à partir de l'ar-tétrahydro- α -naphthylamine à l'aide de son dérivé diazoïque. **Ac-tétrahydro- β -naphthol** $\text{C}_6\text{H}_9 \cdot (\text{C}_8\text{H}_7 \cdot \text{OH})$, huile, E. 264°; il possède le caractère d'un alcool acyclique et jouit de propriétés analogues à celles des alcools de la série du camphre, le menthol et le bornéol, qui possèdent une constitution semblable (p. 536, 566).

On obtient toute une série de dérivés tétrahydronaphthaléniques à partir du dihydronaphtalène (p. 730); le phénol se fixe sur le dihydronaphtol en conduisant au **tétrahydronaphtylphénol** $\text{C}_6\text{H}_9 \cdot (\text{C}_8\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})$, F. 130° (B. 24, 179), le brome en fournissant le **dibromure de dihydronaphtalène** $\text{C}_6\text{H}_9 \cdot (\text{C}_8\text{H}_6 \cdot \text{Br}_2)$. Ce dernier composé soumis à l'action soit du carbonate de potassium à l'ébullition, soit de l'acétate d'argent, donne naissance par saponification ultérieure au **tétrahydronaphtylèneglycol** $\text{C}_6\text{H}_9 \cdot \begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{CHOH} \\ \text{CH}_2 - \text{CHOH} \end{matrix}$ forme cis, F. 135°, forme trans, F. 118°, dont les agents d'oxydation ouvrent la chaîne avec formation d'acide o-phénylènediacétique. Ce glycol est analogue à l'éthylèneglycol; la chlorhydrine correspondante (p. 731) $\text{C}_6\text{H}_9 \cdot \text{Cl}(\text{OH})$, F. 117°,

se transforme par action de la potasse en oxyde de tétrahydronaphtylène $C_{10}H_{10}O$, F. 43°, E. 258°, qui jouit de toutes les propriétés chimiques de l'oxyde d'éthylène (t. I). Les bases réagissent sur la chlorhydrine en donnant naissance à toute une série d'« alkines » parmi lesquelles l'hydrate de triméthyl-

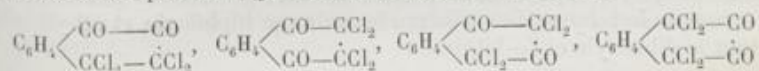
oxytétrahydronaphtylène-ammonium $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CHOH} \\ \text{CH}_2-\text{CHN}(\text{CH}_3)_3\text{OH} \end{matrix}$ mérite une mention spéciale par suite de ses relations avec la choline (t. I). Cette même chlorhydrine, soumise à l'action des bases faibles, se transforme en β -cétoté-

tétrahydronaphtalène $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{matrix}$, F. 18°, E. 143°, que l'on obtient égale-

ment par distillation de l'acide *o*-phénylènepropionique-acétique (p. 398) (B. 28, R. 745); cette cétone se comporte comme une véritable cétone acyclique

vis-à-vis de tous les réactifs cétoniques : bisulfite de soude, phénylhydrazine, hydroxylamine (B. 27, 1547). α -Cétotétrahydronaphtalène $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \end{matrix}$ on l'obtient par condensation intramoléculaire du chlorure de γ -phénylbutyryle (p. 307) à l'aide d' AlCl_3 (C. 1899 I, 792).

Les dicétotétrahydronaphtalènes prennent naissance sous forme de leurs dérivés chlorés par action du chlore sur les dioxynaphtalènes ou naphthoquinones correspondants (p. 718, 720) (A. 300, 180; 334, 342).



Oxyde de dicétotétrahydronaphtylène $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO}-\text{CH} \\ \text{CO}-\text{CH} \end{matrix} O$, F. 136°; on l'obtient par action d'une solution de chlorure de chaux sur l' α -naphthoquinone (v. p. 718 et A. 286, 71).

Les acides tétrahydronaphtoiques peuvent également être classés en acides aromatiques et acides alicycliques. Acide α -tétrahydro- α -naphthoïque $\text{COOH} \cdot C_6H_4 \cdot (C_6H_5)$, amide, F. 182°, action du cyanure double de potassium et de cuivre sur le chlorure d' α -tétrahydro- α -naphthalène-diazonium.

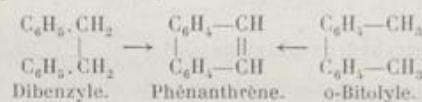
Acides α -tétrahydronaphtoiques, α -, F. 85°, β -, F. 96°; ils prennent naissance par hydrogénation des acides naphthoïques et dihydronaphtoiques à l'aide d'amalgame de sodium. Ils sont plus stables vis-à-vis du permanganate que les acides dihydrogénés vis-à-vis desquels ils apparaissent comme de véritables acides saturés. Par action prolongée des agents d'oxydation, ils se dédoublent en acide oxalique et acide phtalique (A. 266, 202). Dédoublent des acides tétrahydronaphtoiques en leurs composants actifs, v. C. 1906 II, 962. Acide α -phényltétrahydro- β -naphthoïque $C_6H_4[C_6H_5(C_6H_5)COOH]$, F. 177°; on l'obtient par hydrogénation de l'acide phénylbromotétrahydronaphtoïque, F. 205°, qui prend lui-même naissance synthétiquement par action du brome à 0° sur une solution chloroformique d'acide benzylphénylisocrotonique (p. 680) (A. 306, 231).

Acide α -tétrahydronaphtalènedicarbonique $C_6H_4[C_6H_5(CO_2H)_2]$; il fond à 199° en se transformant en anhydride correspondant, F. 184°. Cet anhydride s'obtient lui-même par action de la chaleur sur le sel de potassium de l'acide tétrahydronaphtalènetétracarbonique, dont l'éther prend synthétiquement naissance par condensation du bromure d'*o*-xylylène avec l'éther dimalonique sodé (p. 698) (B. 17, 448). Acide tétrahydro-1,3-naphtalènedicarbonique, F. 238° (B. 29, R. 517).

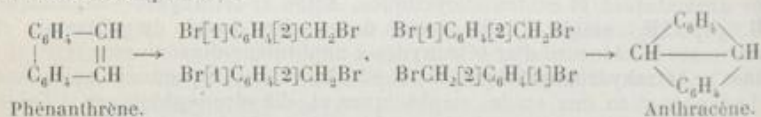
C. Hexa-, octo- et décahydronaphtalène $C_{10}H_{14}$, $C_{10}H_{16}$ et $C_{10}H_{18}$. E. 200°, 185-190° et 188°; on les obtient en chauffant le naphthalène avec H et P; le décahydronaphtalène prend naissance, d'autre part, par hydrogénation directe du naphthalène à l'aide d'H en présence de nickel réduit à 160° (B. 16, 796, 3032; A. 187, 164). Décahydro- α et β -naphtol $C_{10}H_{17}OH$, F. 62° et 75°, E. 110° et 112°; ils s'obtiennent facilement par réduction des α - et β -naphtoles à l'aide d'hydrogène et de nickel et fournissent par déshydratation deux octohydronaphtalènes isomères, E. 190° et 191°; par oxydation chromique, ils donnent naissance aux cétones correspondantes $C_{10}H_{16}O$, F. 32° et E. 240°, dont les oximes sont réduites par Na et l'alcool avec formation d' α - et β -décahydronaphtylamines $C_{10}H_{17}NH_2$, E. 111° et 112° (C. 1911 I, 318).

3. Groupe du phénanthrène.

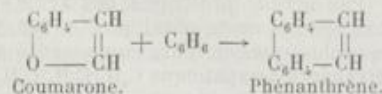
Le phénanthrène se rencontre à côté de l'anthracène (p. 749) dans le goudron de houille; on le trouve également à côté de fluoranthène et de pyrène (p. 742) dans les produits de distillation du minéral de mercure d'Idria. On l'obtient synthétiquement: 1. à côté de biphényle, d'anthracène et d'autres hydrocarbures, lorsqu'on dirige à travers un tube maintenu au rouge les vapeurs d'un certain nombre de dérivés benzéniques, par exemple le toluène, le stilbène, le mélange biphényle et éthylène et surtout le dibenzyle et l'o-bitolyte:



2. Par action du sodium sur le bromure d'o-bromobenzyle à côté d'anthracène (p. 749):

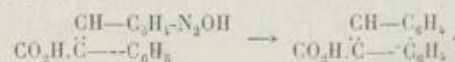


3. En chauffant la coumarone avec le benzène (B. 23, 85).



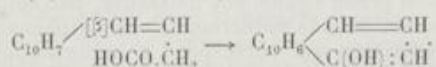
La coumarone se condense de la même manière avec le naphthalène en fournissant le chrysène (p. 741), le furfurane avec l'aniline en donnant naissance à l'aminonaphtalène (p. 699).

4. L'acide o-amino- α -phénylcinnamique conduit, par dédoublement de son diazoïque en présence de poudre de cuivre, à des acides phénanthrène-carboniques (B. 29, 496):

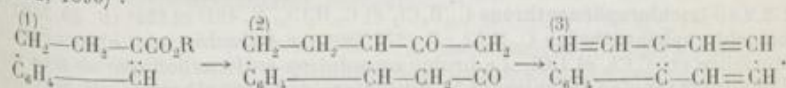


La réaction est tout à fait analogue à celle qui permet d'obtenir le biphényle à partir du benzène par l'intermédiaire du diazobenzène et la diphénylèneécétone à partir du diazoïque correspondant à l'o-aminobenzophénone (p. 612, 743). On peut, en généralisant cette méthode, obtenir un certain nombre d'autres dérivés du phénanthrène; elle permet en particulier de préparer des dérivés phénanthréniques possédant leurs groupements substituants dans une position bien déterminée (B. 33, 162, 1810; 34, 3998; 39, 3106).

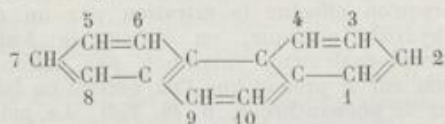
5. L'acide β-naphtylisocrotonique soumis à l'action de la chaleur donne naissance au 4-oxyphénanthrène; le mécanisme de cette réaction est tout à fait analogue à celui qui permet d'obtenir l'α-naphtol à partir de l'acide phénylisocrotonique (p. 698) (A. 379, 351, 362):



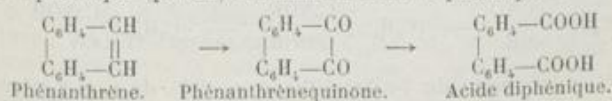
6. La synthèse suivante qui permet de passer d'un dérivé naphthalénique au phénanthrène est particulièrement intéressante; l'éther dihydronaphtoïque (1) se condense avec l'éther acétylacétique en fournissant un éther dicéto-octohydrophénanthrène-carbonique qui, par saponification et départ de CO₂, conduit à l'octohydrodicétophénanthrène (2); cette dicéto, enfin, se réduit par distillation sur de la poudre de zinc en phénanthrène (3) (B. 31, 1896):



Ces modes de formation conduisent à considérer le phénanthrène comme un dérivé du biphényle dans lequel 2 atomes de carbone appartenant respectivement à chacun des deux noyaux benzéniques, en position ortho par rapport aux carbones de liaison, se trouvent unis par le complexe CH=CH, et constituent, par suite, avec 4 atomes de carbone des deux noyaux un troisième noyau benzénique normal:



L'oxydation du phénanthrène conduit aux mêmes conclusions: elle donne en effet successivement naissance à la phénanthrènequinone, puis à l'acide diphénique (p. 601) et enfin à l'acide o-phthalique:



La chimie du phénanthrène a pris depuis peu une extension notable: des recherches récentes ont, en effet, montré que le phénanthrène et les dérivés phénanthréniques constituent des produits de dédoublement d'un certain nombre d'alcaloïdes importants, la morphine, la codéine et la thébaïne.

200°,
P; le
nation
à 160°
62° et
α- et
hydratation
H₂O,
forma-
1911 I.

ans le
et de
rcure
ntha-
main-
ques,
ne et

côté

H

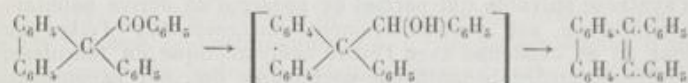
ne en
nais-

nt de
rène-

Phénanthrène $C_{14}H_{10}$, F. 99°, E. 340°, cristaux incolores, très solubles dans l'éther et le benzène, peu solubles dans l'alcool et l'eau; les solutions de phénanthrène possèdent une fluorescence bleue.

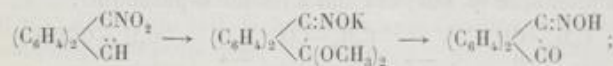
Picrate $C_{14}H_{10}.C_6H_5O(NO_2)_2$, aiguilles jaunes, F. 144°. Formation du phénanthrène à partir de l'anthracène brut, v. A. 196, 34; B. 19, 761.

Alcoylphénanthrènes. 1- et 3-**Méthylphénanthrènes** $C_{14}H_9.CH_3$, F. 123° et 65°, ils prennent naissance par départ de CO_2 à partir des acides 1- et 3-méthylphénanthrène-9-carboniques obtenus eux-mêmes synthétiquement par la méthode 4 (p. 734). 9,10-**Diméthylphénanthrène** $C_{16}H_{12}(CH_3)_2$, F. 139°, réduction à l'aide d'H et P du 9,10-diméthyl-9,10-dioxydihydrophénanthrène (p. 738) (B. 39, 3110; A. 362, 250). 9,10-**Diphénylphénanthrène** $C_{24}H_{18}(C_6H_5)_2$, F. 235°; on l'obtient synthétiquement par action de $AlCl_3$ sur le tétraphényléthylène (p. 668) (B. 38, 203). Il prend également naissance, par suite d'une migration atomique remarquable, dans la réduction du benzoylphénylfluorène (p. 745) à l'aide de H et P, réaction qui correspond à la formation du tétraphényléthylène à partir de la β -benzopinacoline (p. 660) (B. 37, 2887):



Dérivés halogénés du phénanthrène. — Le chlore réagit sur le phénanthrène en fournissant toute une série de produits de substitution chlorés: 9,10-**Dichloro-** et 2,9,10-**trichlorophénanthrène** $C_{14}H_8Cl_2$ et $C_{14}H_7Cl_3$, F. 161° et 124° (B. 39, 3891); l'**octochlorophénanthrène** $C_{14}H_2Cl_8$, F. 270-280°, se dédouble par chloruration ultérieure en C_6Cl_6 et CCl_4 . Le brome en solution sulfocarbonique se fixe sur le phénanthrène en fournissant le dibromure de phénanthrène $C_{14}H_8Br_2$, qui perd HBr en se transformant en 9-**bromophénanthrène** $C_{14}H_9Br$, F. 63°; l'acide chromique oxyde ce dernier dérivé en phénanthrènequinone, tandis que par bromuration il se transforme en 4,9-(4,10)-**dibromophénanthrène** $C_{14}H_8Br_2$, F. 112-113°, puis par oxydation en 4-bromophénanthrènequinone (A. 321, 330; B. 37, 3553).

Nitrophénanthrènes. — La nitration du phénanthrène fournit trois nitrophénanthrènes dont l'un est le 3-**nitrophénanthrène** $C_{14}H_9[3]NO_2$, F. 170-171° (B. 34, 3532); lorsqu'on effectue la nitration par un mélange d'acide nitrique et d'anhydride acétique, on obtient le 9-**nitrophénanthrène**, F. 116-117°, qui prend également naissance par action d'une solution d'éthylate de sodium sur le produit que l'on obtient en faisant agir l'acide nitreux gazeux sur le phénanthrène (B. 36, 2508). La potasse en solution dans l'alcool méthylique isomérise le 9-nitrophénanthrène en phénanthrènequinone-monoxime par fixation de 2 molécules de CH_3OK et formation intermédiaire du diméthylacétal de la phénanthrènequinone-monoxime (A. 355, 307):



v. transposition analogue du 7-nitrostilbène (p. 655), du 1- et 2-nitronaphtalène (p. 705) et du 9-nitroanthracène (p. 752).

Aminophénanthrènes, phénanthrylamines. — On les obtient soit par réduction des nitrophénanthrènes, soit en chauffant les phénanthroïls (v. plus loin) avec les sels d' NH_3 . 2-**Aminophénanthrène** $C_{14}H_9(NH_2)$, F. 85°; 3-**aminophé-**

anthrène, F. 87°; 9-aminophénanthrène, F. 135-136°; ils se préparent également à partir de l'azide de l'acide 9-phénanthrènegcarbonique (A. 321, 312; B. 34, 1461; 35, 2726). 9, 10-Diaminophénanthrène $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CNH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CNH}_2 \end{matrix}$; il s'obtient par réduction de la phénanthrènequinonedioxyde et s'oxyde au contact de l'air en diphénanthrylazine $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2$; C_{14}H_8 (B. 35, 2738).

Acides phénanthrènesulfoniques. — Le phénanthrène donne naissance par sulfonation aux acides 3-, 2- et 9-phénanthrènesulfoniques $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3\text{H}$ (3-sulfochlorure, F. 108°, 2-sulfochlorure, F. 150°, 9-sulfochlorure, F. 125°) dont la constitution se trouve établie par transformation en oxy- et cyanophénanthrènes (A. 321, 251; 369, 104; 379, 79; B. 34, 4004).

Oxyphénanthrènes, phénanthrols. — Les phénanthrols s'obtiennent par fusion des acides sulfoniques avec la potasse caustique et à partir des phénanthrylamines; leurs éthers oxydes prennent naissance par départ de CO_2 à partir des acides méthoxy-phénanthrène-9-carboniques synthétiques; ce mode de formation a permis d'établir la constitution respective des 3 isomères que la théorie permet de prévoir et qui d'ailleurs sont tous connus. 1-Méthoxyphénanthrène $\text{C}_{14}\text{H}_9[1](\text{OCH}_3)$, F. 106°, 2-phénanthrol $\text{C}_{14}\text{H}_9[2]\text{OH}$, F. 168° (éther méthylique, F. 99°), 3-phénanthrol, F. 124° (éther oxyde méthylique, F. 63°), 4-phénanthrol, F. 108° (éther O-méthylique, F. 68°); ce dernier composé s'obtient synthétiquement par action de la chaleur sur l'acide β -naphtylisocro-

tonique (p. 735); 9-phénanthrol, phénanthrone $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH} & \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2 \\ | & | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{COH} & \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \end{matrix}$, F. 153°; il se forme également par réduction de la phénanthrènequinone à l'aide de H_2 ou à partir du dichlorure de phénanthrènequinone $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{OCl}_2$; le 9-phénanthrol se condense avec les sels de diazobenzène en fournissant le 10-benzène-azo-9-phénanthrol, F. 165°, identique au produit d'action de la phénylhydrazine sur la phénanthrènequinone (v. p. 738). Les 2-, 3- et 9-phénanthrols sont analogues au β -naphtol (A. 321, 276; B. 34, 1461, 3998; 41, 4215). Parmi les aminophénanthrols (v. A. 321, 286, 295) et les dioxyphénanthrènes, les dérivés 9,10 méritent une mention spéciale. 9,10-Amino-oxyphénanthrène

$\text{C}_{12}\text{H}_8 \begin{matrix} \text{C}(\text{OH}) \\ | \\ \text{C}(\text{NH}_2) \end{matrix}$, réduction de la phénanthrènequinone-oxime, de la phénanthrènequinone-imine ou -phénylhydrazone; elle se transforme facilement en phénanthrène-hydroquinone, 9,10-dioxyphénanthrène $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{OH})_2$, F. 147-148°, que l'on obtient plus facilement par réduction de la phénanthrènequinone à l'aide de zinc et d'acide acétique ou d' H_2S en solution alcoolique et qui inversement la régénère avec facilité; on obtient d'une manière analogue les nitrophénanthrènehydroquinones (B. 35, 3117).

3,4-Diméthoxyphénanthrène, diméthylmorphol $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{OCH}_3)_2$, F. 44°, à partir de l'acide 9-carbonique (v. plus loin); on l'obtient également par méthylation de l'éther O-monométhylique correspondant, le méthylmorphol $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{OH})(\text{OCH}_3)$, produit de dédoublement de l'alkaloïde la codéine (v. ce nom) (B. 33, 1816). 3,4,5-Trioxypnéanthrène $\text{C}_{14}\text{H}_7(\text{OH})_3$, F. 148°; il se forme par fusion du morphénol avec la potasse caustique (v. ce nom) (B. 39, 1718).

Acides phénanthrènegcarboniques. — Leurs nitriles prennent naissance par distillation des sels des acides sulfoniques avec le ferrocyanure de potassium; l'acide 9-phénanthrènegcarbonique et ses produits de substitution prennent aussi naissance synthétiquement par la méthode 4 (p. 734). 2-, 3- et 9-Cyanophénanthrène $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{CN}$, F. 105°, 102° et 103°, acides 2-, 3- et

9-phénanthrènedicarboniques, F. 254°, 269° et 250° (A. 321, 322). Acide 8,9-phénanthrènedicarbonique, anhydride, F. 284°; il s'obtient synthétiquement par la méthode 4 (B. 39, 3415).

Acides 1-, 2-, 3- et 4-méthoxyphénanthrène-9 carboniques $C_{11}H_8(OCH_3)CO_2H$, F. 215°, 228°, 239° et 224° et acide 3,4-diméthoxyphénanthrène-9-carbonique $C_{11}H_7(OCH_3)_2COOH$, F. 228°; ils s'obtiennent à partir des acides méthoxyamino- α -phénylcinnamiques correspondants et perdent CO_2 par distillation en se transformant en méthoxyphénanthrènes (B. 34, 3998). **Acides 2,3- et 3,2-phénanthrolicarboniques** $C_{11}H_8(OH).CO_2H$, F. 227° (déc.) et F. 303° (déc.); on les obtient par une synthèse analogue à celle de l'acide salicylique en chauffant les 2- et 3-phénantrols sodés avec CO_2 sous pression; ils sont colorés en jaune et sont tout à fait analogues à l'acide 2,3-oxynaphtoïque (p. 725) (B. 35, 4419). **Acide 3,4-diméthoxyphénanthrène-8-carbonique**, F. 196°; on l'obtient par méthylation puis dédoublement de l'apomorphine, produit de transformation de la morphine (v. ce nom) (B. 40, 1998).

Hydrophénanthrènes. Le phénanthrène traité par le sodium et l'alcool amylique ou par l'hydrogène en présence de nickel divisé, de platine colloïdal ou de palladium ou enfin par HI et P à chaud donne naissance à toute une série de dérivés hydrogénés: 9,10-dihydrophénanthrène $C_{11}H_{12}$, F. 94°, E. 343°, tétra-, hexa-, octo-, déca-, dodéca- et perhydrophénanthrènes $C_{11}H_{14}$, $C_{11}H_{16}$, $C_{11}H_{18}$, $C_{11}H_{20}$, $C_{11}H_{22}$ et $C_{11}H_{24}$, E. 310°, 306°, 280-285°, 275°, 269° et 270-275° (B. 41 1000, 4225; C. 1905 I, 1396; 1911 I, 651).

Les glycols ditertiaires suivants qui prennent naissance par action des dérivés alcoyl- et arylmagnésiens mixtes sur la phénanthrènequinone peuvent être considérés comme des dérivés du 9,10-dihydrophénanthrène: 9,10-diméthyl-

diéthyl- et diphenyl-9,10-dioxydihydrophénanthrène $(C_6H_4)_2 \begin{matrix} \diagup C(OH)R \\ \diagdown C(OH)R \end{matrix}$, F. 164°, 122°, 179°; HI et P les réduisent en 9-10-dialcoylphénanthrènes (p. 736), l'acide

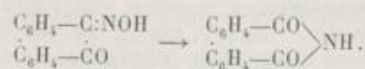
chromique les oxyde en o,o'-diacyldiphénylène $(C_6H_4)_2 \begin{matrix} \diagup COR \\ \diagdown COR \end{matrix}$. Soumis à l'action des agents de déshydratation, ils se transforment en donnant lieu à la trans-

position pinacologique en 10,10-dialcoylphénanthrones $(C_6H_4)_2 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CR_2 \end{matrix}$ (?). 10,10-

Diméthyl-, diéthyl- et diphenylphénanthrone, F. 75°, 65° et 198° (v. aussi 10,10-diphénylène-phénanthrone, p. 746) (A. 362, 242; B. 37, 2887; C. 1905 I, 878).

Phénanthrènequinone $(C_6H_4)_2(CO)_2$, F. 198°, aiguilles jaune orangé distillant sans décomposition; on l'obtient par action de l'acide chromique en milieu acétique ou du mélange chromique à chaud sur le phénanthrène (A. 196, 38). Très soluble dans l'alcool chaud, le benzène et l'éther, elle est peu soluble dans l'eau; sa solution dans l'acide sulfurique concentré est verte et l'eau l'en reprécipite à l'état cristallisé. Lorsqu'on ajoute à une solution acétique de phénanthrènequinone une petite quantité de benzène renfermant du thiophène et de l'acide sulfurique, on observe l'apparition d'une coloration bleu-vert caractéristique (v. thiophène). La phénanthrènequinone jouit de propriétés tout à fait analogues à celles de la β -naphtoquinone (p. 720). Elle est inodore, n'est pas entraînable par la vapeur d'eau, se combine à une et deux molécules d'hydroxylamine, à l'acide cyanhydrique et se réduit en phénanthrène-hydroquinone (v. plus bas) par action de l'acide sulfureux.

Phénanthrènequinone-monoxime $C_{13}H_8O(NOH)$, aiguilles jaune d'or, F. 158°; elle se transpose sous l'influence du mélange acide acétique et acide chlorhydrique à 130° en imide diphénique (p. 602) (B. 21, 2356) :



La **dioxime** se déshydrate en fournissant l'anhydride $C_{13}H_8\begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N \end{array}O$, F. 181°, dérivé du furazane.

La monophénylhydrazone de la phénanthrènequinone est identique au 9,10-benzène-azophénanthrol $(C_6H_5)_2\begin{array}{c} C.OH \\ \diagdown \\ C.N:NC_6H_5 \end{array}$ (p. 737). De la même manière, les acylphénylhydrazones que l'on obtient par condensation des ac-acétyl- et benzoylphénylhydrazines avec les phénanthrènequinones se transforment spontanément, par migration du reste acyle, en dérivés O-acylés isomères du 9,10-benzène-azophénanthrol (A. 378, 211) (v. propriétés analogues de la β -naphthoquinone, p. 720).

La phénanthrènequinone, comme toutes les o-dicétones, se combine aux o-diamines en fournissant des dérivés de la phénazine, à l'o-aminophénol en fournissant des phénoxazines. Condensation avec l'éther acétylacétique et l'acétone, v. B. 24, R. 530, 631. Par action du mélange chromique ou de la potasse alcoolique à l'ébullition, la phénanthrènequinone s'oxyde en acide diphénique (v. plus haut); par distillation sur de la chaux sodée, elle donne naissance à la *diphénylène-cétone* (p. 746), au *fluorène* (p. 743) et au biphényle. Par action d'une solution aqueuse de soude à l'ébullition, elle donne d'autre part naissance à l'*acide diphénylène-glycolique* (p. 747), à l'*alcool fluorénique* (p. 746) et à la *diphénylène-cétone*; enfin, par distillation sur de la poudre de zinc, elle se réduit en *phénanthrène*.

L'acide sulfureux ou l'hydrogène sulfuré réduisent la phénanthrènequinone en phénanthrène-hydroquinone (p. 737), l'acide iodhydrique la réduit en phénanthrone (p. 737); par action de HI et P en milieu acétique, on obtient l'acétylphénanthrènehydroquinone $C_{13}H_8(OH)(OCOCH_3)$, F. 78° (B. 26, R. 583; C. 1897 II, 1072). Lorsqu'on expose à la lumière solaire des mélanges de phénanthrènequinone avec les aldéhydes, on obtient des acyldiphénylphénanthrènehydroquinones (A. 249, 137); enfin la phénanthrènequinone se condense avec les phénols en fournissant des phénoxyphénanthrènehydroquinones (C. 1900 II, 360).

Le brome se fixe directement sur la phénanthrènequinone à basse température en fournissant le dérivé dibromé $C_{13}H_6O_2Br_2$ (B. 37, 3556); à 100°, on obtient toute une série de produits de substitution, les 2-bromo et 2,7-dibromophénanthrènequinones, F. 234° et 323°; les 3- et 4-bromophénanthrènequinones, F. 286° et 126°, s'obtiennent, d'autre part, à partir des 3,9- et 4,9-dibromophénanthrènes, la 2-chlorophénanthrènequinone, F. 236°, par oxydation chromique du 2,9,10-trichlorophénanthrène (B. 37, 3551; 39, 3893).

L'acide nitrique réagit à chaud sur la phénanthrènequinone en la transformant, si l'on évite de prolonger son action, en 2- et 4-nitrophénanthrènequinone $C_{13}H_7(NO_2)O_2$, F. 257° et 180°; par nitration plus énergique, il se forme les 2,7- et 4,5-dinitrophénanthrènequinones $C_{13}H_6(NO_2)_2O_2$, F. 300-303°, et F. 228°. 3-Nitrophénanthrènequinone, F. 275°, action de l'acide nitrique sur le 9-bromophénanthrène (p. 736) et sur le 9,10-diacétamidophénanthrène (B. 41, 3679). Les nitrophénanthrènequinones oxydées par le mélange chromique donnent naissance aux acides nitrodiphéniques (p. 602); par réduction elles conduisent, au contraire, aux aminophénanthrènequinones, puis aux oxyphénan-

thrénequinones (B. 36, 3726; A. 322, 135); ces dernières prennent également naissance par oxydation à l'aide de CrO_3 des acylphénanthrols (p. 737) : 3-oxyphénanthrénequinone $\text{C}_{14}\text{H}_7(\text{OH})\text{O}_2$, aiguilles analogues à l'alizarine, sublimes; 2-oxyphénanthrénequinone, aiguilles violet noir, F. 280-283°; 4-oxyphénanthrénequinone, poudre rouge, F. 285° (B. 44, 740). 3,4-Dioxyphénanthrénequinone, morpholquinone $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{OH})_2\text{O}_2$ (dérivé diacétylé, F. 196°) à partir de la 3-oxyphénanthrénequinone par l'intermédiaire des dérivés nitrés et aminés (B. 41, 3696).

Acide 3-phénanthrénequinonesulfonique $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2(\text{SO}_3\text{H})$, oxydation chromique des acides 3-phénanthrénesulfoniques (A. 324, 339).

Rétène, 1-méthyl-7-isopropylphénanthrène, homologue du phénanthrène $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH:CH} \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_3[7]\text{C}_3\text{H}_7$, F. 98°, E. 394°, contenu dans les goudrons de

différents pins ainsi que dans certains bitumes d'où on peut l'extraire des fractions supérieures de la distillation. On l'obtient également par distillation avec du soufre de l'acide abiétique qui doit peut-être être envisagé comme un acide décahydroréténecarbonique (p. 589) (B. 36, 4200). Picrate, F. 123°. Le rétène, oxydé par CrO_2 en milieu acétique, fournit la rétènequinone ou 1-méthyl-7-isopropylphénanthrénequinone $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2$, F. 197°, qui jouit de propriétés tout à fait analogues à celles de la phénanthrénequinone. Soumis à l'action de la soude caustique, il donne naissance à l'acide réténediphénique

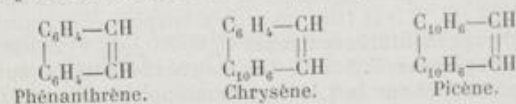
$\text{C}_{16}\text{H}_{10} \begin{array}{c} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ et à l'acide réténeglycolique $\text{C}_{16}\text{H}_{10}:\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$. L'oxydation permanganique le transforme en réténecétone $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_3[7]\text{C}_3\text{H}_7$ (p. 746), acide 7-oxyisopropyldiphénylnécétone-1-carbonique :

$\text{CO}_2\text{H}[1]\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_3[7]\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ et acide diphénylnécétone-1,7-dicarbonique $\text{CO}_2\text{H}[1]\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_3[7]\text{CO}_2\text{H}$ (p. 748), ce dernier acide se transformant ultérieurement en un mélange d'acides 1,2,3- et 1,2,4-benzénetricarboniques.

L'acide 7-oxyisopropyldiphénylnécétone-1-carbonique se dédouble par action de KOH , réduction à l'aide de HI et élimination des carboxyles en p-isopropylbiphényle $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{C}_3\text{H}_7$, ce qui fixe la position des chaînes latérales du rétène (C. 1910 I, 1530).

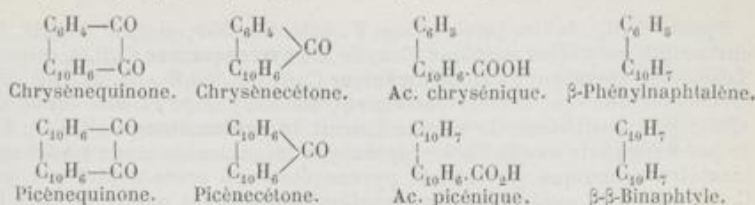
Le rétène, chauffé avec HI et P à 250°, donne naissance au dodécahydrure de rétène, déhydrofichtélite $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$, huile, E. 336°, qui prend également naissance par action de l'iode sur la fichtélite $\text{C}_{18}\text{H}_{32}$, F. 46°, ce dernier composé se rencontrant à côté de rétène dans la tourbe de pins fossiles (B. 22, 498, 635, 780, 3369).

Le chrysène et le picène possèdent une constitution analogue à celle du phénanthrène : ils dérivent en effet respectivement du phénylnaphtalène et du binaphtyle de la même manière que le phénanthrène du biphenyle :



La constitution de ces carbures a pu être établie par l'étude de leurs produits d'oxydation. L'acide chromique, en effet, les oxyde, par une réaction

identique à celle qui fournit la phénanthrènequinone à partir du phénanthrène, respectivement en chrysenéquinone et picènequinone qui peuvent être ultérieurement transformées en chrysené- et picénécétone, acides chrysenique et picénique, β-phénylnaphtalène et β,β-binaphtyle :



Chrysené $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$, F. 250°, E. 448°, feuillets blanc d'argent doués à l'état pur d'une fluorescence violette, colorés au contraire en jaune à l'état impur, d'où son nom, de χρυσός, jaune d'or. On le rencontre dans les portions supérieures des goudrons de houille. On l'obtient synthétiquement soit à partir du phénylnaphtyléthane $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_7$, de la même manière que le phénanthrène à partir du dibenzyle (p. 734), soit par condensation du naphtalène avec la coumarone (p. 734). On l'obtient enfin avec de bons rendements par action de la chaleur sur l'indène (p. 687) : $2\text{C}_9\text{H}_8 = \text{C}_{18}\text{H}_{12} + 4\text{H}$ (B. 26, 1544). Chrysenés substitués, v. B. 24, 949. Le chrysené chauffé avec HI et P fournit des hydrures $\text{C}_{18}\text{H}_{28}$, E. 360° et $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$, F. 115°, E. 353° (B. 22, 135).

L'acide chromique en milieu acétique oxyde le chrysené en **chrysenéquinone** $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2$, aiguilles rouges, F. 235°. Par distillation sur de l'oxyde de plomb, cette chrysenéquinone se transforme en chrysenécétone $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}$, susceptible

de se réduire à son tour en chrysenéfluorène $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_6$ (p. 744). Sous l'influence de KMnO_4 à l'ébullition, la chrysenéquinone et plus facilement encore la chrysenécétone conduisent à l'acide diphtalylique $\text{COOH}\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$. $\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (p. 664). La chrysenéquinone chauffée avec la chaux sodée ou la potasse caustique et PbO_2 fournit l'acide chrysenique ou acide β-phényl-α-naphtolique (p. 725) qui perd lui-même CO_2 en se transformant en β-phénylnaphtalène (B. 26, 1745). Par transposition de la chrysenéqui-

none-oxime $\text{C}_{18}\text{H}_{10} \begin{array}{l} \diagup \text{C:NOH} \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$, F. 161°, on obtient deux aminoacides isomères

$\text{C}_{18}\text{H}_{10} \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{CONH}_2 \end{array}$, F. 220° et 275°, qui, par saponification, conduisent à l'acide

chrysodiphénique $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_6\text{CO}_2\text{H} \end{array}$, F. 199° et, d'une manière analogue à l'acide

diphénamique (p. 602), se transforment par action de l'hypochlorite de sodium en α- et β-naphtanthridone $\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{CO} \end{array}$, F. 332° et $\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_6\text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NH} \end{array}$, F. 338° (A. 311, 257; B. 35, 2744).

Picène $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$, F. 364°; on l'extrait des produits de distillation du goudron de lignite et des résidus de pétroles. On l'obtient synthétiquement soit par condensation du bromure d'éthylène avec le naphtalène en présence de AlCl_3 , soit par action de la chaleur sur l'α,α-naphtostilbène C_{10}H_7 $\text{CH:CHC}_{10}\text{H}_7$ (p. 728) (B. 24, R. 963; 32, 3341; C. 1910 II, 471). Il est peu soluble dans la plupart des dissolvants, facilement soluble au contraire dans le cymène brut. HI et P à 250° le réduisent en **perhydrure de picène** $\text{C}_{22}\text{H}_{36}$,

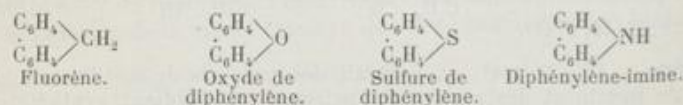
F. 173°. L'acide chromique l'oxyde en **picènequinone** qui, comme le chrysène, est susceptible de se transformer d'une part en picène-cétone, alcool picène-fluorénique et picènefluorène $(C_{10}H_6)_2CH_2$, d'autre part en acide picénique ou acide binaphtylecarbonique et en β,β -binaphtyle (B. 26, 1751).

Pyrène $C_{16}H_{10}$, tables jaune citron, F. 149°, E. 260°, picrate, F. 222°; l'acide chromique en milieu acétique l'oxyde en **pyrènequinone** $C_{16}H_8O_2$ et par oxydation plus énergique en **acide pyrénique** $C_{12}H_8(CO)(CO_2H)_2$ (M. 31, 861), diacide monocétonique qui fournit facilement un anhydride et une imide (B. 49, 1997); par distillation, le pyrène fournit la **pyrène-cétone** $C_{12}H_8(CO)$, F. 141°. Le permanganate oxyde l'acide pyrénique lui-même en acide 1,4,5,8-naphtalène-tétracarbone (p. 717), la pyrène-cétone en acide naptalique (p. 726). Constitution du pyrène, système cyclique renfermant quatre noyaux benzéniques condensés, v. B. 20, 365; A. 351, 218.

Triphénylène $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C-CH=CH \\ \cdot \\ C_6H_5 \cdot C-CH=CH \end{matrix}$, aiguilles blanches, F. 198°; on l'obtient en dirigeant des vapeurs de benzène à travers un tube maintenu au rouge. L'acide nitrique fumant l'oxyde en acide mellique (p. 400). On obtient un **dodécahydrotriphénylène** $C_{18}H_{24}$, F. 233°, par condensation de la cyclohexanone (p. 493) sous l'action de l'acide sulfurique en solution dans l'alcool méthylique, réaction analogue à celle qui fournit le mésitylène à partir de l'acétone (p. 47) (B. 40, 153). Voir également **tricyclotriméthylènebenzène** obtenu d'une manière analogue à partir de la cyclopentanone $C_{15}H_{18}$, F. 96° (B. 30, 1094).

4. Groupe du fluorène.

Le fluorène, le chrysènefluorène et le picènefluorène se rattachent par des liens génétiques étroits au phénanthrène, au chrysène et au picène (v. plus haut). Le **fluorène**, le **chrysofluorène** et le **picènefluorène** peuvent être considérés comme des dérivés o_2 -méthyléniques du biphtyle, du β -phénylnaphtyle et du β,β -binaphtyle dont le phénanthrène, le chrysène et le picène sont eux-mêmes les dérivés o_2 -éthéniques; on peut donc les décrire sous les noms de *diphénylène-méthane*, *phénylène-naphtylène-méthane* et *dinaphtylène-méthane*. Ce sont, d'autre part, et au même titre que l'indène, des dérivés cyclopentadiéniques condensés (p. 17) et on peut les envisager comme des *dibenzo-*, *benzonaphto-* et *dinaphtocyclopentadiènes*. Le fluorène, enfin, peut être rapproché de l'oxyde de diphénylène, du sulfure de diphénylène et de la diphénylène-imine ou carbazol (v. ce nom), dibenzo-dérivés du furfurane, du thiophène et du pyrrol :



Modes généraux de formation : 1. Lorsqu'on dirige des vapeurs de diphénylène-méthane à travers des tubes au rouge, il se forme du fluorène ou diphénylène-méthane; on obtient de la même manière le chrysofluorène à partir du β -naphtylphénylméthane :

cool, la fluorénone-oxime $(C_6H_4)_2C:NOH$ et le 9-nitrofluorène $(C_6H_4)_2CHNO_2$; ce dérivé nitré existe comme le phénylnitrométhane (p. 271) sous deux formes tautomères, l'une acide, la forme aci-, soluble dans les alcalis, F. 135°, l'autre, forme neutre insoluble dans les alcalis, F. 182° (A. 347, 290; B. 33, 852; 41, 3334).

HI et P ou l'hydrogène et le nickel transforment le fluorène en perhydrofluorène $C_{13}H_{22}$, E. 256-258°, $D_{22}O$, 9203 (B. 42, 920, 2093). On connaît un hexahydrofluorène $C_{13}H_{16}$, que l'on parvient à extraire de la houille à l'aide de benzène ou par distillation dans le vide (B. 44, 2486).

Le brome se fixe sur le fluorène en solution chloroformique à l'ébullition en fournissant le 2,7-dibromofluorène $C_{13}H_8Br_2$, F. 164° et le 2,6 (?)7-tribromofluorène $C_{13}H_5Br_3$, F. 200° (B. 38, 3764). 9-Chlorofluorène $C_{13}H_9Cl$, F. 90°, action de PCl_5 sur l'alcool fluorénique (B. 37, 2896).

Le fluorène conduit par nitration en milieu acétique au 2-nitrofluorène $NO_2.C_{13}H_9$, F. 153° qui, par les méthodes connues, peut être transformé en 2-amino-, diazo- et oxyfluorène et 2-fluorylhydrazine; par nitration de l'acétamidofluorène, on obtient, d'autre part, les 2,7- et 2,1-aminonitrofluorènes, F. 232° et 206° (corr.) qui, par réduction, conduisent aux 2,7- et 2,1-diaminofluorènes, F. 164° et 193° (corr.) (B. 34, 1758; 35, 3284); 9-aminofluorène, 2 modif., F. 54° et 123°, réduction de la fluorénone-oxime (B. 41, 1243).

Rétènefluorène, 1-méthyl-7-isopropyldiphénylène-méthane $\begin{matrix} (CH_3)C_6H_4 \\ (C_6H_5)C_6H_4 \end{matrix} > CH_2$, F. 97°;

on l'obtient par distillation de la cétone correspondante sur la poudre de zinc.

Chrysofluorène, naphthofluorène $\begin{matrix} [\beta]C_{10}H_6[\alpha] \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH_2$, F. 188°; on l'obtient par réduction

de la chrysocétone (A. 335, 134) ou en dirigeant des vapeurs de β -benzyl-naphtalène (?) à travers des tubes au rouge (B. 27, 953). On obtient également

un isonaphthofluorène $\begin{matrix} \beta C_{10}H_6[\beta] \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH_2$, F. 208°, à partir de l'isonaphthofluorénone

(p. 746) (A. 376, 276). Picènefluorène, picylène-méthane, dinaphthofluorène $(C_{10}H_6)_2CH_2$,

F. 306°, action de HI à 160-175° sur la cétone correspondante (A. 284, 70). Le picènefluorène est isomère des α,α -et β,β -dinaphthofluorènes, F. 236° et 186°, obtenus par réduction à l'aide de zinc et d'acide acétique des α,α -et β,β -dinaphthylcarbinols (p. 728) (B. 43, 2832). La constitution de ces trois isomères n'est

pas établie d'une façon certaine. Méthylhexahydrofluorène $\begin{matrix} CH_2.C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH_2$,

E. 14 128°, action de P_2O_5 sur le benzylméthylcyclohexanol $(CH_2)C_6H_9(OH)$. $CH_2C_6H_9$ (B. 29, 2962; A. 305, 264).

Diphénylène-phénylméthane, 9-phénylfluorène $(C_6H_4)_2CHC_6H_5$, F. 146°; on l'obtient: 1. par action de la chaleur sur le triphénylchlorométhane $(C_6H_5)_3CCl$ ou sur le triphénylméthane potassé (p. 619); 2. par distillation du triphénylcarbinol en présence d'acide phosphorique cristallisé (B. 38, 284), 3. par condensation d'alcool fluorénique avec le benzène en présence d'acide sulfurique (B. 22, B. 660), 4. par condensation du 9-chlorofluorène avec le benzène en présence d' $AlCl_3$, 5. par distillation de l'acide hydrofluorantique (p. 638) sur la chaux sodée et 6. par réduction du diphénylène-phénylcarbinol, 9-phénylfluorénol $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > C \begin{matrix} OH \\ C_6H_5 \end{matrix}$, F. 107°. Ce dernier composé, analogue au triphénylcarbinol (p. 621), s'obtient par condensation du bromure de phénylmagnésium avec la diphénylène-cétone ou par oxydation chromique du 9-phénylfluorène; comme ce dernier carbure, il fournit des sels doubles fortement colorés et un per-

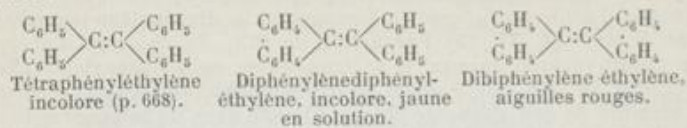
chlorate; il se combine au chlorhydrate d'aniline en donnant naissance au **diphénylène-p-amino-diphénylméthane** $(C_6H_5)_2C(C_6H_4)C_6H_4NH_2$, F. 179°, au phénol en présence d'acide sulfurique en fournissant le **diphénylène-p-oxydiphénylméthane**, F. 191° (B. 37, 73). Par action de PCl_5 , de chlorure d'acétyle ou d'acide chlorhydrique gazeux, il se transforme en **9,9-phénylchlorofluorène** $(C_6H_5)_2CClC_6H_5$, F. 79° qui, comme le triphénylchlorométhane, se distingue par la mobilité de son atome de chlore. Chauffé avec de la poudre de cuivre en solution benzénique, il se transforme en **dibiphénylènediphényléthane**, $(C_6H_5)_2(C_6H_4)_2C(C_6H_5)(C_6H_4)_2$, F. 254°, de constitution analogue à celle de l'hexaphényléthane (p. 669) dont il diffère toutefois par sa stabilité. On l'obtient sous forme de cristaux incolores qui fournissent une solution incolore à froid mais se colorent en brun foncé à chaud avec dédoublement partiel en 2 molécules de biphénylène-phénylméthyle $(C_6H_5)_2C(C_6H_5)$. Il fixe à la longue l'oxygène de l'air en fournissant le peroxyde correspondant, F. 193°. Le **dibiphénylène-dibiphényl-éthane** $(C_6H_5)_2(C_6H_4)_2C(C_6H_5)(C_6H_4)_2$, F. 176°, que l'on obtient d'une manière analogue à partir du **9,9-biphénylène-chlorofluorène** $(C_6H_5)_2CClC_6H_5$, F. 139°, est encore plus stable; il ne commence à se dédoubler légèrement qu'au sein de l'anisol à l'ébullition et il reste inattaqué par l'oxygène aussi bien en solution qu'à l'état solide (A. 372, 21; B. 43, 1753).

Phénylchrysofluorène $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_6H_5 \end{matrix} \rangle CHC_6H_5$, F. 195°, action de SO_3H_2 concentré ou de $ZnCl_2$ sur le diphényl- α -naphtylcarbinol (B. 38, 2215); **9,9-diphénylfluorène** $(C_6H_5)_2C(C_6H_5)_2$, F. 222°; on l'obtient d'une manière analogue à partir du diphénylmonobiphénylène-carbinol (B. 38, 4105).

Diphénylènediphényléthane $(C_6H_5)_2CH.CH(C_6H_5)_2$, F. 217°, et **diphénylènediphényléthylène** $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$, F. 229°; on les obtient par dédoublement de l'anhydride diphénylènediphénylsuccinique $\begin{matrix} (C_6H_5)_2C.CO \\ (C_6H_5)_2C.CO \end{matrix} \rangle O$, F. 256°, un des produits d'action de SO_3H_2 concentré à froid sur l'acide benzilique (p. 650). Le diphénylènediphényléthylène s'obtient également en chauffant le fluorène avec le chlorure de benzophénone; ce sont des cristaux incolores dont les solutions sont fortement colorées en jaune. Par oxydation chromique ménagée du diphénylènediphényléthylène, on obtient par transposition pinacolique de la pinacone intermédiairement formée, le **9,9-benzoyl-phénylfluorène** $(C_6H_5)_2C(C_6H_5)COC_6H_5$, F. 172°; ce dernier composé prend également naissance par condensation du triphénylméthane potassé ou du 9-phénylfluorène potassé avec le chlorure de benzoyle; la potasse alcoolique le dédouble en 9-phénylfluorène et acide benzoïque. Le benzoylphénylfluorène réduit par H et P conduit, par une réaction inverse de la transposition pinacolique et *extension* du noyau, au 9,10-diphénylphénanthrène (p. 736) (B. 37, 2887).

Dibiphénylène-éthane $(C_6H_5)_2CH.CH(C_6H_5)_2$, aiguilles incolores, F. 246°; on l'obtient à côté de **dibiphénylène-éthylène**, *bifluorène* $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$, F. 188°, en chauffant le fluorène avec l'oxyde de plomb. Ce dernier carbure prend également naissance lorsqu'on chauffe le fluorène avec le chlore, le brome ou le soufre ainsi que par action de la potasse en solution dans l'alcool méthylique sur le 9-bromofluorène (A. 376, 271) ou de poudre de cuivre sur le dichlorure de fluorénone (B. 43, 1796); on l'obtient sous forme d'aiguilles d'un beau rouge fournissant un produit d'addition bromé incolore; ce dernier, chauffé en solution xylénique avec le sodium, régénère le carbure rouge (B. 25, 3140; A. 290, 238; 291, 1). Le tableau suivant présente un intérêt spé-

cial en ce qui concerne la variation de l'intensité de coloration des carbures condensés :



V. également couleur jaune de l'acénaphthylène (p. 730) et couleur rouge du diphénylfulvène (p. 17). Par oxydation chromique et à la suite d'une migration atomique analogue à la transposition pinacolique, le dibiphénylène-éthylène fournit, à côté de fluorénone et par extension du noyau, la

40,10-diphénylène-phénanthrone $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ (?), F. 258°, que la potasse alcoolique dédouble en acide $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$. La même pinacolone prend également naissance par réduction de la fluorénone avec la poudre de zinc et le chlorure d'acétyle; elle est d'autre part identique à l'oxyde de dibiphénylène-éthylène que l'on obtient par action de l'eau à chaud sur le dibromure de dibiphénylène-éthylène. Par réduction iodhydrique et transposition nouvelle, la diphénylène-phénanthrone conduit au **9,10-diphénylène-phénanthrone** $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (?), F. 215° (B. 29, 2152; 37, 2894; A. 291, 1).

Alcool fluorénique, fluorénol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$, F. 153°; on l'obtient par réduction de la cétone à l'aide d'amalgame de sodium et en chauffant le sel de sodium de l'acide diphénylène-glycolique à 120°. On obtient par des méthodes tout à fait analogues les alcools **rétène-chrysène** et **picène-fluoréniques**, F. 134°, 167°, 230°. **Ether oxyde fluorénique** $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}]_2\text{O}$, F. 228°, action de Ag_2O sur le 9-chloro-fluorène (B. 43, 2490). **Méthyl-, éthyl- et benzylfluorénol** $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{R}$, F. 174°, 101° et 139°; ils prennent naissance par condensation de la fluorénone avec les dérivés alcoylmagnésiens mixtes correspondants (B. 38, 4105).

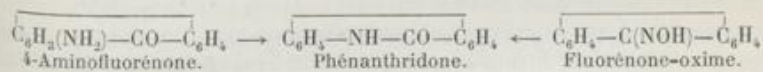
Diphénylène-cétone, fluorénone $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$, F. 84°, E. 341° (B. 27, R. 641); on l'obtient par distillation sur de la chaux des acides diphenique, isodiphenique et o-biphénylcarbonique (p. 601, 602), par oxydation du fluorène à l'aide de bichromate de sodium en milieu acétique, en chauffant la phénanthronequinone avec de la chaux sodée (A. 196, 45; 279, 257), enfin par action de l'eau à l'ébullition sur le dérivé diazoïque de l'o-aminobenzophénone (p. 743); on obtient également par cette méthode un certain nombre de fluorénone substituées (B. 28, 411; 31, 1694). KMnO_4 l'oxyde en acide phtalique, la potasse fondue la transforme en acide o-phénylbenzoïque. Oxime $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NOH}$, F. 193° (v. p. 744); phénylhydrazone, F. 151° (B. 29, 230, R. 26). Dichlorure de fluorénone $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}_2$, F. 99°, action de PCl_5 sur la fluorénone (B. 43, 1796).

Rétène-cétone $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$, F. 90°. **Chrysocétone, naphthofluorénone** $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_{10}\text{H}_7$, F. 130°; formation de cette cétone à partir de l'o-aminophényl- α -naphthylcétone. v. p. 743. **Isonaphthofluorénone**, F. 152°; on l'obtient par condensation de l'aldéhyde-o-phtalique avec l' α -hydrindone en présence de méthylate de potassium (A. 376, 269). **Picène-cétone** $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{CO}$, F. 185°; α,α - et β,β -dinaphthofluorénone, F. 225° et 161°, à partir des dinaphthofluorènes correspondants (p. 744) (B. 43, 2833).

NO_2H concentré se fixe à froid sur la fluorénone en fournissant un produit d'addition instable $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}, \text{NO}_2\text{H}$, qui se dédouble inversement en ses com-

posants. Par nitration énergique, on obtient les 2,7-dinitro- et 2,6,7-trinitrofluorénones, F. 290° et 181° (B. 38, 3758).

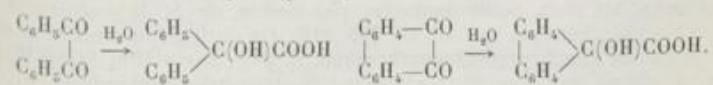
1-Oxydiphénylène-cétone, *oxyfluorénone* $C_6H_5(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$, F. 115°; elle prend également naissance à côté de xanthone par action de l'eau à l'ébullition sur les sels de diazonium de l'o-diaminobenzophénone sym. (p. 613) (B. 31, 3034); on l'obtient également à partir de l'**1-aminodiphénylène-cétone**, F. 110°, qui se forme par action de BrOK sur l'amide diphénylène-cétone-1-carbonique (v. plus loin) (C. 1902 II, 1472); l'1-oxyfluorénone fournit des sels alcalins jaune rouge ou rouge foncé qui constituent des matières colorantes faibles. Fondue avec la potasse caustique, elle se transforme en acide o-phénylsalicylique $C_6H_5C_6H_4(OH)COOH$ (p. 600) que l'acide sulfurique concentré condense inversement en oxydiphénylène-cétone (B. 23, 112). La **4-oxydiphénylène-cétone** isomère, F. 249°, s'obtient également à partir de la **4-aminodiphénylène-cétone**, **4-aminofluorénone**, F. 138°, qui se forme elle-même par action du brome et de la potasse caustique sur l'amide diphénylène-cétone-4-carbonique. La 4-aminofluorénone fondue avec la potasse caustique s'isomérisé en phénanthridone (v. ce nom) (B. 28, R. 455); la phénanthridone s'obtient également par la transposition de Beckmann, lorsqu'on chauffe l'oxime de la fluorénone avec le chlorure de zinc (B. 29, 230):



2-Aminofluorénone, F. 163°, réduction par AmSH de la 2-nitrofluorénone, F. 222-223°, produit d'oxydation du 2-nitrofluorène (p. 744); elle donne naissance par l'intermédiaire de ses sels de diazonium à la 2-oxyfluorénone, F. 210-211° (B. 34, 1764). **3-Oxyfluorénone**, F. 229°; on l'obtient à partir de l'acide 3-oxyfluorénone-4-carbonique synthétique (p. 748) par élimination de CO_2 .

Acides. — **Acide diphénylène-acétique**, *acide ms-fluorénecarbonique* $(C_6H_5)_2CHCO_2H$, F. 221°; on l'obtient par réduction à l'aide de HI et P de l'acide diphénylène-glycolique et par condensation de l'éther trichloracétique avec le benzène en présence d' $AlCl_3$ (C. 1902 II, 994). Son nitrile, F. 152°, s'obtient par action du chlorure d'acétyle sur la diphénylène-acétaldoxime (comp. p. 743).

Acide diphénylène-glycolique, *acide ms-oxyfluorénecarbonique* $(C_6H_5)_2C(OH)CO_2H$, F. 162°; on l'obtient par action d'une lessive de soude caustique à l'ébullition sur la phénanthrènequinone. Il se produit dans cette réaction une transposition pinacologique analogue à celle que l'on observe dans le cas de la transformation du benzile en acide benzilique (p. 650) ou des β -naphthoquinones en acides oxyindénecarboniques (p. 690):



L'acide chromique oxyde l'acide en diphénylène-cétone. On obtient de la même manière à partir des rétène- et chrysènequinones (p. 740, 741) et d'autres phénanthrènequinones substituées, des acides analogues à l'acide diphénylène-glycolique (B. 38, 3737). L'acide diphénylène-glycolique se condense avec les phénols et les éthers oxydes phénoliques sous l'influence du tétrachlorure d'étain de la même manière que l'acide benzilique (p. 650) en donnant naissance à des acides diphénylène-phénylacétiques (B. 43, 2496). PCl_5 le transforme en chlorure d'acide diphénylènechloracétique, F. 112° qui, traité par le

zinc en copeaux en milieu étheré, conduit au **diphénylène-cétène** $(C_6H_4)_2C:CO$, cristaux jaune d'or en forme de fer de lance, F. 90°, composé analogue au diphénylcétène (p. 649) (B. 39, 3062).

Acide fluorène-oxalique $(C_6H_4)_2CH.COOH + H_2O$, F. 150-151°; il se décompose sous l'action de la chaleur en CO, CO₂ et fluorène; ses éthers qui prennent naissance par condensation du fluorène avec l'éther oxalique en présence de sodium (v. p. 743) fournissent par condensation avec CH₃I ou C₂H₅I en présence d'éthylate de sodium des éthers méthyl- et éthylfluorène-oxaliques qui conduisent par dédoublement au **9-méthylfluorène** $(C_6H_4)_2CHCH_3$, F. 46-47° et au **9-éthylfluorène** $(C_6H_4)_2CHC_2H_5$, F. 108°, E. 13 166° (B. 35, 759).

Acides diphénylène-cétone-carboniques: acide α -ou 1- $\frac{CO}{|} \frac{COOH}{|}$, F. 191°, il s'obtient par oxydation chromique du fluoranthène (v. plus loin) (C. 1902 II, 1472); réduit par l'amalgame de sodium, il donne naissance à l'acide α -fluorène-carbonique $C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CO_2H$, F. 245°, qui, par distillation sur de la chaux, se transforme en fluorène; l'acide cétonique fondu avec la potasse caustique fournit l'acide isodiphénique (p. 602); chauffé avec de la chaux, il se transforme en diphénylène-cétone. Acide γ , ortho-ou 4- $\frac{CO}{|} \frac{COOH}{|}$, F. 227°,

il s'obtient par action de la chaleur sur l'acide diphénique (p. 601) qu'il régénère inversement par fusion avec la potasse fondue (B. 20, 846; 22, R. 727); il se forme également par action de AlCl₃ sur l'anhydride diphénique en milieu benzénique à côté d'o-benzoylfluorène, F. 95° (C. 1902 I, 875).

Acide diphénylène-cétone-1,7-dicarbonique $\frac{HOOC}{|} \frac{CO}{|} \frac{COOH}{|}$; on l'obtient par oxydation permanganique de la réténequinone (p. 740); poudre jaune qui se décompose à 270° en CO₂ et **acide diphénylène-cétone-2-carbonique**, F. 275°; par distillation sur de la chaux, il fournit du biphenyle, par action de la chaleur sur son sel d'argent, la diphénylène-cétone, enfin, par oxydation permanganique plus profonde, il se transforme en un mélange d'acides 1,2,3- et 1,2,4-benzénetricarboniques (A. 229, 458; C. 1904 II, 449; 1910 I, 4530).

Acide 3-oxydiphénylène-cétone-2-carbonique $\frac{CO}{|} \frac{COOH}{|}$, F. 278°;

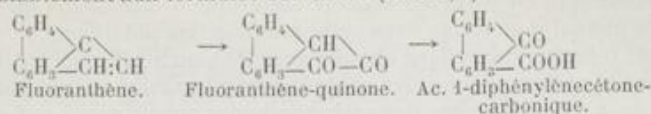
on l'obtient synthétiquement par action de la potasse caustique concentrée sur l'éther indanedioneméthénylacétylacétique (p. 694) (C. 1906 I, 849). **Acide**

chrysocétone-carbonique $\frac{C_{10}H_6}{C_6H_4} \begin{matrix} CO_2H \\ CO \end{matrix}$, F. 283°; il prend naissance, à côté de petites quantités d'un acide isomère, par action de SO₃H₂ concentré sur l'acide chrysodiphénique (p. 744) (A. 335, 119). On obtient un troisième acide isomère, l'**acide allochrysocétone-carbonique**, F. 288°, par action de SO₃H₂ concentré à chaud sur l'acide 1-phénylnaphtalène-2,3-dicarbonique (p. 727) (C. 1908 II, 1360).

Les fractions supérieures que l'on obtient dans la distillation du goudron de houille renferment, à côté des carbures condensés que nous venons de décrire, un autre hydrocarbure, le fluoranthène ou idryle que l'on extrait également des minerais d'Idria (p. 734).

Fluoranthène, idryle C₁₂H₁₀, F. 110°, E. 250°, picrate, F. 182°; le mélange chromique l'oxyde en **fluoranthènequinone** C₁₂H₈O₂, F. 188°, qui, par oxydation

ultérieure et perte de CO₂, se transforme en acide 1-diphénylèneacétonecarbo-
nique (v. plus haut); le fluoranthène et la fluoranthènequinone répondent
vraisemblablement aux formules suivantes (A. 200, 1) :



V. également **phthalacène** C₂₁H₁₆ (B. 17, 1389; C. 1908 I, 644; 1909 I, 535).

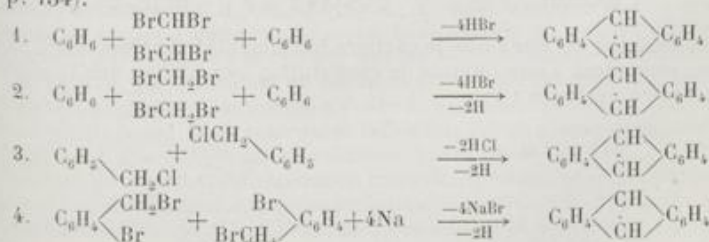
5. Groupe de l'anthracène.

L'anthracène (антрацен, charbon) se rencontre à côté de son isomère, le
phénanthrène, dans les portions supérieures du goudron de houille; il consi-
tue le carbure fondamental d'un groupe important de composés parmi
lesquels se rangent les matières colorantes de la racine de garance : l'*ali-
zarine*, la *purpurine*, etc..., ainsi que toute une série d'autres matières
d'origine végétale.

Modes de formation synthétiques des dérivés anthracéniques : 1. L'an-
thracène se forme par condensation du benzène avec le tétrabromure
d'acétylène en présence de AlCl₃ (B. 16, 623). 2. On obtient de la même
manière de l'anthracène par condensation du chloroforme avec le benzène
en présence de AlCl₃ (A. 228, 255) et du bromure de méthylène avec le ben-
zène en présence de AlCl₃, par déshydrogénation du dihydroanthracène
intermédiairement formé. 3. Le dihydroanthracène, conduisant ensuite à
l'anthracène, prend également naissance, à côté de toluène, par conden-
sation de 2 molécules de chlorure de benzyle avec AlCl₃ ou, à côté de
dibenzyle, par action de l'eau à 200° sur le chlorure de benzyle (p. 653)
(Limpricht, 1866).

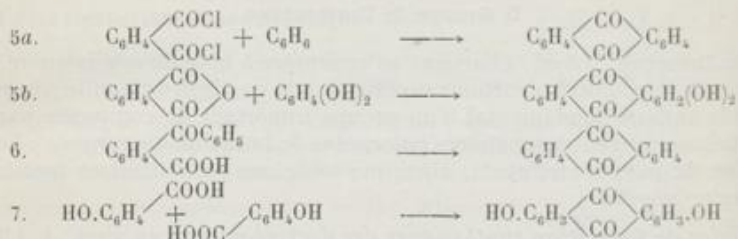
Le diphénylméthane fournit également de l'anthracène par action de AlCl₃;
on peut admettre que ce carbure subit tout d'abord un dédoublement en
chlorure de benzyle et benzène; l'as-diphényléthane (p. 647) conduit d'une
manière analogue au ms-diméthylantracène (B. 27, 3238).

4. Enfin, le dihydroanthracène s'obtient par condensation de 2 molécules
de bromure d'o-bromobenzyle sous l'influence de sodium (B. 12, 1965)
(v. p. 734).



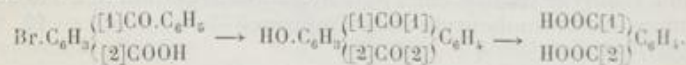
5a. Les anthraquinones prennent naissance par condensation du chlo-
rure de phtalyle avec les carbures benzéniques à l'aide de poudre de zinc.

5b. On obtient d'une manière analogue des oxyanthraquinones en chauffant une molécule d'anhydride phtalique avec 1 molécule d'un phénol mono- ou polyatomique en présence d'acide sulfurique à 150° tandis qu'avec un excès de phénol il se forme dans cette réaction des phtaléines (v. p. 639). 6. L'acide o-benzoylbenzoïque chauffé avec P₂O₅ ou SO₃H₂ concentré donne naissance à l'antraquinone ; les acides benzoylbenzoïques substitués fournissent de la même manière des anthraquinones substituées ; enfin l'acide benzylbenzoïque conduit à l'anthrone (p. 754). 7. Les acides métaoxy- et dimétadioxybenzoïques chauffés avec de l'acide sulfurique donnent naissance à des di- et tétraoxyanthraquinones (p. 360).

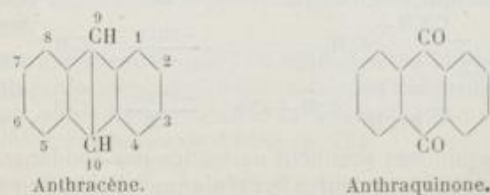


Les modes de formation précédents et un certain nombre d'autres méthodes de préparation : formation de l'antraquinone par action de l'oxyde de plomb sur l'o-tolylphénylcétone, de l'anthrène et du méthylantracène par action de la poudre de zinc respectivement sur l'o-tolylphénylcétone et l'o-ditolylcétone (B. 23, R. 198), démontrent la symétrie de la formule des dérivés anthracéniques ; elle se trouve d'autre part vérifiée par les faits suivants :

L'acide o-benzoylbenzoïque bromé que l'on obtient à partir de l'acide o-phtalique (p. 616) se transforme en bromoantraquinone ; l'oxyanthraquinone que l'on peut préparer à partir de ce dernier composé régénère par oxydation l'acide o-phtalique ; il résulte de là qu'une molécule d'acide o-phtalique constitue le produit initial de la synthèse aussi bien que le produit ultime du dédoublement de la molécule anthracénique ; l'acide phtalique forme partie constituante, dans le premier cas d'une moitié de cette molécule, dans le deuxième cas, au contraire, de l'autre moitié de la molécule (v. constitution du naphthalène, p. 696) (B. 12, 2124) :



L'antraquinone et, par suite, le carbure fondamental correspondant, l'antracène, répondent à une formule de constitution symétrique que le schéma suivant met en évidence :



L'anthracène résulte de la condensation de trois noyaux benzéniques parmi lesquels le noyau médian renferme une liaison centrale en para. Les positions 1, 4, 5, 8(α -) et 2, 3, 6, 7(β -) sont équivalentes. La substitution des deux atomes d'H médians conduit à des dérivés 9- et 10-, γ - ou *méso*-substitués; on distingue aussi souvent les atomes d'H des deux noyaux benzéniques des atomes d'H médians par le préfixe benzo. La plupart des réactions auxquelles donne lieu l'anthracène portent d'abord sur les atomes de carbone médians.

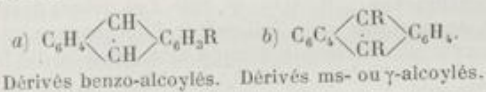
Anthracène $C_{14}H_{10}$, F. 213°, E. 351°, isomère du phénanthrène (p. 736); il s'obtient par les méthodes décrites p. 749 et p. 750 (v. également B. 28, R. 148). On l'extrait en grandes quantités du goudron de houille.

On purifie l'anthracène brut bouillant entre 340° et 360° par traitement à l'acide sulfureux liquide qui dissout la plupart des impuretés (B. 26, R. 634). Autres méthodes de purification, v. B. 18, 3034; 21, R. 75; A. 191, 288; C. 1901 II, 317. L'anthracène chimiquement pur se prépare par réduction de l'antraquinone par la poudre de zinc à chaud.

L'anthracène cristallise en tables monocliniques incolores douées d'une belle fluorescence bleue. Il est peu soluble dans l'alcool et l'éther, très soluble, au contraire, dans le benzène bouillant. Il fournit avec l'acide picrique la combinaison $C_{14}H_{10} \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$, aiguilles rouges, F. 438°.

Lorsqu'on expose à la lumière solaire une solution benzénique ou mieux xylénique d'anthracène (B. 26, R. 547), il se dépose peu à peu une modification dimère, le **para-anthracène** ($C_{14}H_{10}$)₂, qui fond à 270-280° en régénérant le monomère; le para-anthracène est peu soluble dans le benzène et n'est attaqué ni par le brome, ni par l'acide nitrique (C. 1905 II, 4635).

Dérivés alcoylés de l'anthracène.



Dérivés benzo-alcoylés. Dérivés *ms*- ou γ -alcoylés.

a) Les benzo-monoalcoylantracènes existent sous deux modifications isomères (α - et β).

α -Méthylantracène $C_{14}H_{10}(CH_3)_2$, F. 86°, distillation de la 1,4-chlorométhylantraquinone sur la poudre de zinc (J. pr. Ch. [2], 83, 201).

β -Méthylantracène $C_{14}H_{10}(CH_3)_2$, F. 207°, carbure analogue à l'anthracène et contenu dans l'anthracène brut extrait du goudron de houille. On l'obtient par action de la chaleur sur les ditolylméthane et -éthane (J. pr. Ch. [2], 79, 535), par ébullition du benzoylxylène $C_6H_5CO \cdot C_6H_5(CH_3)_2$, par réduction de la β -méthylantraquinone à l'aide de la poudre de zinc (A. 311, 181) et, enfin, à partir de matières colorantes telles que l'acide chrysophanique et l'émodin qui sont des méthylantraquinones hydroxylées (p. 763, 766). L'acide nitrique oxyde le méthylantracène en méthylantraquinone, le mélange chromique oxyde simultanément le groupement méthyle et conduit à l'acide anthraquinonecarbonique (p. 767). Comme l'anthracène, il se polymérise à la lumière solaire en fournissant le diméthylidanthracène, F. 229° (C. 1899 II, 623).

1,6- et 2,6-Diméthylantracène $C_{14}H_{10}(CH_3)_2$, F. 240° et 244°; ils prennent simultanément naissance par condensation du toluène avec le chlorure de méthyl-

lène ou le tétrabromure d'acétylène en présence d' AlCl_3 (mode de formation 2). Le dérivé 2,6 s'obtient également par ébullition de la m-xylyltolylcétone (C. 1910 H, 1386; 1911 I, 1294). On extrait également un diméthylantracène des portions supérieures de distillation des huiles d'anilines.

b) Méso- ou γ -alcoylantracènes. On les obtient en déshydratant par ébullition avec de l'alcool, de l'acide chlorhydrique ou de l'acide picrique, les alcoylhydranthranols $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CR(OH)} \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4$ (p. 757) (A. 212, 100). Par oxydation, ces dérivés fournissent des alcoyloxanthrones (p. 756) : γ - ou 9-éthyl-, isobutyl-, amylantracène, F. 60°, 57°, 59°.

γ - ou 9-Phénylantracène $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{C}_6\text{H}_5$, F. 152°, réduction de la phénylanthrone (p. 755). γ - ou 9,10-Diphénylantracène $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, F. 240°, hydrogénation par le zinc et l'acide acétique de l'hydrure de diphényldioxyanthracène (p. 757) (C. 1904 H, 117; 1906 I, 44).

γ - ou 9,10-Diméthylantracène $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, F. 179°; on l'obtient à partir de son dihydrure, produit de condensation du chlorure d'éthylidène avec le benzène en présence de AlCl_3 (p. 756) (v. B. 21, 1176). 9,10-Dibenzylantracène $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, F. 240°; il prend naissance lorsqu'on soumet à l'ébullition prolongée une solution sulfocarbonique d'un mélange de chlorure de benzyle et d'antracène en présence d'une petite quantité de poudre de zinc (C. 1902 H, 745; 1904 H, 1136).

Anthracènes substitués. — Le chlore et le brome réagissent sur l'antracène en solution sulfocarbonique en substituant les groupements CH médians avec formation d'antracènes- γ -mono- et -dihalogénés; le γ -dibromo-antracène prend également naissance par action du brome sur l'hydrure d'antracène (p. 756).

L'acide nitrique oxyde facilement l'antracène en anthraquinone et nitroanthraquinones. Lorsqu'on effectue la nitration par le mélange acide nitrique-anhydride acétique en milieu acétique à 15-20°, on obtient le 9-nitroanthracène $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2$, aiguilles jaunes, F. 145-146°, distillable sous pression réduite et le 9,10-dinitroanthracène $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{NO}_2)_2$, F. 294°. Ces divers dérivés s'obtiennent plus facilement encore par voie indirecte; l'antracène mis à digérer en milieu acétique avec une molécule d'acide nitrique à 30-35° fournit l'acétate

du nitro-hydranthranol $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CO}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{H} \end{matrix}$ qu'HCl transforme en éther

chlorhydrique, N_2O_5 en nitrite et l'alcool en éther oxyde correspondant; les éthers oxydes s'obtiennent eux-mêmes directement par nitration à l'aide d'acide nitrique, en présence des alcools correspondants; l'éther chlorhydrique du nitrohydranthranol soumis à l'action de la potasse caustique fournit le 9-nitroanthracène, qui, traité par NO_2 en solution chloroformique, conduit à son tour

au trinitro-hydranthracène $(\text{NO}_2)_2\text{C} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{CH}(\text{NO}_2)$; ce dernier dérivé enfin,

conduit par action de la soude caustique au 9,10-dinitroanthracène. On obtient de la même manière le 9-éthyl-10-nitroanthracène $\text{C}_{15}\text{H}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NO}_2)$, F. 135°, à partir de l'éthylantracène. Le 9-nitroanthracène soumis à l'action de la potasse alcoolique à l'ébullition se transpose en anthraquinone-oxime (p. 758):

$\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{C} \cdot \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{C} \cdot \text{NOH}$; il se forme simultanément dans

cette réaction des produits intermédiaires qui résultent de la fixation d'alcoolate de potassium, etc. (comp. 9-nitrophénanthrène, p. 756). L'acide nitrique en solution dans l'alcool isobutylique réagit sur l'antracène en le transfor-

mant en **nitroanthrone** $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}\cdot\text{NO}_2$ (v. anthrone, p. 754) que les alcalis transforment en un isomère rouge $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}\cdot\text{NOOH}$ (?) (A. 330, 133; B. 42, 1216).

9- ou méso-**Aminoanthracène**, *anthramine*, F. 145-150°, action de SnCl_2 et HCl sur le 9-nitroanthracène; le dinitroanthracène ne se laisse pas réduire en diaminoanthracène. La 9-anthramine s'obtient, d'autre part, aussi bien que l' α - ou 1-**anthramine**, F. 130°, et la β - ou 2-**anthramine**, F. 237°, en chauffant les oxyanthracènes correspondants avec NH_3 (B. 38, 2826). Le 9-aminoanthracène se combine au chlorure de diazobenzène en donnant naissance à la **benzène-azo-méso-anthramine** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{NH}_2$, F. 183°, que les acides dédoublent en anthraquinone, phénylhydrazine et ammoniac (B. 40, 518) et qui donne naissance par réduction à la 1,4-**anthradiamine**, composé très oxydable (B. 41, 1434); méso-**phénylanthramine**, F. 203° (C. 1909 II, 1249).

Acides anthracènesulfoniques; on les obtient par action de l'acide sulfurique sur l'anthracène et par réduction des acides anthraquinonesulfoniques (p. 761). **Acide 1-anthracènesulfonique** v. B. 37, 70. Par action ménagée de l'acide sulfurique étendu, l'anthracène conduit à l'**acide 2-anthracène-monosulfonique** $\text{C}_{14}\text{H}_8\cdot\text{SO}_3\text{H}$, chlorure, F. 122° (B. 28, 2258); l'acide sulfurique concentré conduit aux **acides 1,5- et 1,8-anthracènes-disulfoniques** (chlorures, F. 249° et 225°), qui, par fusion avec la potasse caustique, fournissent les dioxyanthracènes correspondants: le *rufol* et le *chrysazol* (v. plus loin) (B. 42, 1413).

Oxyanthracènes: 1. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$. 2. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COH} \\ \text{CH} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4$.

1. 1- et 2-**Monoxyanthracène**, α - et β -**anthrol**; ils jouissent de propriétés analogues aux phénols et aux naphthols. α -Anthrol, fusion avec la potasse caustique de l'acide 1-anthracène-monosulfonique, feuillets jaunâtres, F. 152° (B. 37, 71). β -Anthrol, E. 200° (déc.), à partir de l'acide β -anthracènesulfonique et à partir de la β oxyanthraquinone. L' α -anthrol soumis à l'action de l'acide nitreux fournit les 2- et 4-**nitroso- α -anthrols** $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO})$, le β -anthrol donnant le 1-**nitroso- β -anthrol** isomère. Ces nitrosoanthrols conduisent par réduction aux 2- et 4-**amino- α -anthrol** et 1-**amino- β -anthrol** qui, par oxydation à l'aide de FeCl_3 , se transforment en 1,2-**anthraquinone** $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{matrix} \text{CH}-\text{C}-\text{CO}-\text{CO} \\ \text{CH}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}' \end{matrix}$ F. 180°

(décomp.) et 1,4-**anthraquinone** $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{matrix} \text{CH}-\text{C}-\text{CO}-\text{CH} \\ \text{CH}-\text{C}-\text{CO}-\text{CH}' \end{matrix}$ F. 208° (décomp.), isomères de l'anthraquinone ordinaire. Ces anthraquinones jouissent de propriétés physiques et chimiques tout à fait analogues à celles des β - et α -naphthoquinones (B. 39, 926; 41, 1434; A. 344, 78). La 1-2 anthraquinone réduite par le zinc et l'acide acétique fournit la 1,2-**anthrahydroquinone** $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$, F. 131° (décomp.) (A. 342, 59). Les anthrols, après acétylation du groupement OH, peuvent être oxydés par CrO_3 en oxyanthraquinones correspondantes (v. oxydation des phénols, p. 210); la 1,2-anthrahydroquinone conduit par cette même méthode à l'alizarine (p. 763).

benzo-Dioxyanthracènes: 1,8- et 1,5-**Dioxyanthracène** $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot(\text{CH})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$, *chrysazol* et *rufol*, F. 225° et 265°; ils prennent naissance à partir des acides 1,8- et 1,5-anthracènes-disulfoniques et conduisent, par oxydation et saponification de leurs dérivés acétylés, aux dioxyanthraquinones correspondantes: *chryszins* et *anthrarufins* (p. 765). 2,3-**Dioxyanthracène**, Pt. de décomp. 180°, réduction de l'éther oxyde diméthyle de l'hystazarine à l'aide de poudre de zinc et d' NH_3 et saponification par l'acide iodhydrique (A. 342, 90).

2. **ms-Oxyanthracène, anthranol** $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COH} \\ \text{CH} \end{matrix} C_6H_4$, aiguilles jaune brun, F. 120° (par chauffage rapide), composé tautomère de l'**anthrone** $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{matrix} C_6H_4$, aiguilles brillantes incolores, F. 155° (A. 379, 37). Ce dernier composé prend également naissance par action à 90° de l'acide sulfurique concentré sur l'acide o-benzylbenzoïque $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2C_6H_5 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ (p. 616) (B. 27, 2789), ainsi que par condensation du chlorure de phthalide (p. 381) avec le benzène en présence de $AlCl_3$ (communic. de R. Anschütz); on l'obtient enfin par réduction de l'anthraquinone à l'aide d'étain ou de zinc et d'acide acétique en même temps que le dianthryle $(C_{13}H_9)_2$ (A. 379, 55; C. 1908 II, 1218). Acétate d'anthranol, F. 134°; il s'obtient également par oxydation de l'anthracène à l'aide de PbO_2 en milieu acétique (A. 379, 75). L'anthrone est insoluble dans les alcalis à froid et ne se dissout qu'à chaud avec formation de sels de l'anthranol que l'on peut séparer de leur solution par addition ménagée d'acide sulfurique étendu. Les isomères susceptibles d'exister à l'état libre fournissent par dissolution ou fusion un mélange allélotrope des deux formes où prédomine l'anthrone stable. Les solutions, par suite, donnent lieu aux réactions caractéristiques des deux modifications: par action de l'anhydride acétique à chaud, on obtient l'acétate d'anthranol; par alcoylation à l'aide de IC_2H_5 en présence de potasse caustique, il se forme, au contraire, simultanément l'éther oxyde éthylique de l'anthranol $CH \begin{matrix} \text{C}_6H_4 \\ \text{C}_6H_4 \end{matrix} COC_2H_5$, liquide, l'éther oxyde éthylique de l'éthylanthranol $C_2H_5C \begin{matrix} \text{C}_6H_4 \\ \text{C}_6H_4 \end{matrix} COC_2H_5$, F. 77° et la diéthylanthrone $(C_2H_5)_2 \begin{matrix} \text{C}_6H_4 \\ \text{C}_6H_4 \end{matrix} CO$, F. 136° (B. 21, 25^o5). L'anthrone se condense avec la benzaldéhyde en présence de pipéridine en fournissant la **benzylidène-anthrone** $C_6H_5CH:C(C_6H_4)_2CO$, aiguilles jaunes, F. 127° (C. 1906 I, 138); avec le chlorure de benzophénone, elle conduit au **diphénylanthraquinométhane** $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_4)_2CO$, F. 196° (C. 1910 I, 1722). Elle se combine de même au chlorure de benzenediazonium en donnant naissance au **benzène-azoanthranol** $C_6H_5N:NC \begin{matrix} \text{C}_6H_4 \\ \text{C}_6H_4 \end{matrix} COH$, F. 183°, identique à l'anthraquinone-monophénylhydrazone que l'on obtient par action de la phénylhydrazine sur la dibromanthrone $CBr_2(C_6H_4)_2CO$, F. 157° (B. 40, 518). L'oxygène atmosphérique ou les agents d'oxydation tels que $FeCl_3$, H_2O , etc... oxydent l'anthrone et l'anthranol en **mésodihydrodianthrone** $CO(C_6H_4)_2CH.CH(C_6H_4)_2CO$, F. 243°, que l'on obtient, d'autre part, en chauffant la monobromanthrone, F. 148°, avec la poudre de cuivre. La mésodihydrodianthrone est insoluble dans les alcalis, mais se transforme, par action de la potasse alcoolique à chaud, en sel alcalin du dianthranol $HOC \begin{matrix} \text{C}_6H_4 \\ \text{C}_6H_4 \end{matrix} C.C \begin{matrix} \text{C}_6H_4 \\ \text{C}_6H_4 \end{matrix} COH$, cristaux jaunes, F. 230°, que l'on obtient également par réduction de l'anthraquinone à l'aide de poudre de zinc et de lessive de soude à 160° sous pression; l'acide chlorhydrique alcoolique l'isomérisé en mésodihydrodianthrone. $FeCl_3$ l'oxyde en mésodianthrone $CO(C_6H_4)_2C:C(C_6H_4)_2CO$, poudre jaune citron; cette dianthrone renferme un double noyau quinonique analogue à celui de la diphénoquinone (p. 599); elle régénère le dianthranol sous l'influence de la poudre de zinc et de l'acide acétique (M. 30, 165). β -**Méthylanthrone**, F. 87° (C. 1910 I, 1722). **Oxyanthrone** $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{matrix} C_6H_3(OH)$, F. 221°; elle prend naissance à partir de l'acide oxydi-

phénylméthane-o-carbonique (B. 34, 2793). **Diméthylaminoanthrone** $C_{14}H_{10}O$ $[N(CH_3)_2]$, F. 80-85°, action de SO_2H_2 sur l'acide o-diméthylaminobenzylbenzoïque (A. 307, 313).

L'alizarine réduite par le zinc et l'ammoniaque fournit une **dioxyanthrone** $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} C_6H_2(OH)_2$, l'**anthrarobine**, utilisée en thérapeutique au traitement des maladies de peau. — Un certain nombre de dioxyanthranols isomères prennent naissance par réduction de la quinizarine, de l'anthrarufine, de l'hystazarine et de la chryszarine (p. 765) à l'aide de H (B. 35, 2923, 2930; 36, 2938).

ms-Phénylanthrone $C_6H_5CH(C_6H_5)_2CO$, F. 141-144°; on l'obtient par action de l'acide sulfurique sur l'acide triphénylméthane-o-carbonique (v. p. 637); les agents d'oxydation le transforment en phényloxanthrone, les agents de réduction en phénylanthracène. On peut, à partir des acides triphénylméthane-carboniques substitués, obtenir des phénylanthrones substitués (C. 1898 I, 209). Les oxyphénylanthrones, telles que la **dioxyphénylanthrone**

$HOC_6H_4CH \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_4(OH) \end{matrix} CO$, peuvent être, de par leur origine, envisagées comme des phtalidines; elles prennent, en effet, naissance à partir des phtalines, produits de réduction des phtaléines ou diphénolphtalides (p. 640). Par oxydation, les phtalidines conduisent aux phtalidéines, oxyphényloxanthrones (p. 757).

Diphénylanthrone $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(C_6H_5)_2 \\ \diagdown CO \end{matrix} C_6H_4$, F. 192°, dérivé de l'anthrone; on l'obtient par condensation du tétrachlorure de phtalylène dissymétrique (p. 389) avec le benzène ou de la phényloxanthrone avec le benzène en présence d'acide sulfurique (B. 28, R. 772); sous l'influence de la poudre de zinc et de l'acide acétique, elle se réduit en 9,9-diphényldihydroanthracène (p. 756). Les diarylanthrones mixtes prennent naissance soit par condensation des carbures benzéniques avec la phényloxanthrone en présence de SO_2H_2 , soit par condensation des dérivés benzéniques avec le **chlorure de phényloxanthranyle**

$CO \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_4 \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown Cl \end{matrix}$, F. 164°, en présence de $AlCl_3$; ce dernier composé s'obtient également en chauffant la diphénylphtalide (p. 638) avec PCl_5 à 140° (C. 1898 I, 209; 1899 II, 204). La diphénylanthrone se condense avec les phénols sous la simple action de la chaleur en fournissant des oxydiphénylanthrones (B. 38, 3802). — **ms-Dichloranthrone** $CO(C_6H_5)_2CCl_2$, F. 133°, action du chlore à 120° sur l'o-tolylphénylcétone ou du chlore sur l'anthrone; elle se combine à la diméthylaniline en présence de $AlCl_3$ en donnant naissance à la **tétraméthylamino-diphénylanthrone** $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C(C_6H_5)_2CO$, aiguilles jaunes, E. 278° (C. 1903 I, 847).

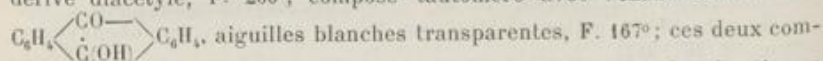
On peut également rattacher à l'anthrone le groupe des anthracoumarines qui prennent naissance par condensation des acides cinnamiques et des acides oxybenzoïques à l'aide d'acide sulfurique: **anthracoumarine**

$C_6H_4-C \begin{matrix} \diagup CH \\ \diagdown O \end{matrix} CO$, F. 260°, condensation de l'acide m-oxybenzoïque avec l'acide cinnamique; **dioxyanthracoumarine**, *styrogallol*, condensation de l'acide gallique avec l'acide cinnamique (B. 20, 2388, 3143; C. 1899 II, 967). V. également

jaune de benzoïne $C_6H_5-C \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown CO \end{matrix} C_6H_5$ (?), matière colorante jaune que l'on obtient par condensation de la benzoïne avec l'acide gallique (B. 31, 2975).

ms-Dioxyanthracène, *anthrahydroquinone* $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(OH) \\ \diagdown C(OH) \end{matrix} C_6H_4$, aiguilles brunes,

dérivé diacétylé, F. 260°, composé tautomère avec l'oxanthrone :



posés possèdent entre eux les mêmes relations que l'antranol et l'antrone (p. 754); en solution, la transformation réciproque de ces deux isomères l'un dans l'autre s'effectue avec une extrême lenteur; la forme énolique ou anthraquinonique est dans ce cas la plus stable. L'antrahydroquinone s'obtient par réduction de l'antraquinone à l'aide de poudre de zinc et de potasse caustique; elle s'oxyde inversement, et même à l'air, en anthraquinone. Elle se dissout facilement dans les alcalis en fournissant une solution rouge. L'acide chlorhydrique alcoolique la transforme partiellement en oxanthrone que l'on obtient, d'autre part, en chauffant la bromanthrone avec une solution aqueuse d'acétone ou par action directe du brome sur l'antracène en solution hydro-acétonique. La poudre de zinc et l'acide acétique réduisent l'oxanthrone en antranol et antrone. Les alcalis ou l'acide chlorhydrique alcoolique à chaud isomérisent l'oxanthrone en antrahydroquinone. Par alcoylation de l'antrahydroquinone à l'aide des iodures alcooliques ou des sulfates de dialcoyles et des alcalis, on obtient simultanément les mono- et dialcoyléthers-oxydes de l'antrahydroquinone et une alcoyloxanthrone $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}(\text{OH})\text{R} \end{array} \right\rangle C_6H_4$ (A. 379, 43).

Acides anthracénecarboniques. **Acides α - et β -anthracénecarboniques** $C_6H_4(\text{CH})_2C_6H_4\text{COOH}$, F. 245° et 281°; on les obtient à partir des nitriles correspondants, qui prennent eux-mêmes naissance par action de KCN sur les acides anthracènesulfoniques; l'acide β s'obtient également par réduction de l'acide β -antraquinonecarbonique (p. 767). **Acide ms-anthracénecarbonique**, F. 217° (décomp.); il s'obtient à partir de son chlorure que l'on prépare en chauffant l'antracène à 160° soit avec COCl_2 , soit de préférence avec le chlorure d'oxalyle (B. 44, 205); par oxydation, ils conduisent à l'antraquinone.

ms-Benzoylantracène, anthraphénone $C_{13}H_9 \cdot \text{CO} \cdot C_6H_5$, F. 448°; condensation de l'antracène avec le chlorure de benzoyle en présence de poudre de zinc ou de chlorure d'aluminium; on obtient simultanément dans ce dernier cas deux isomères, F. 75° et 203° (B. 33, 816; 34, 2766).

Hydroanthracènes. — L'antracène réduit par l'amalgame de sodium et l'alcool fournit le **dihydroanthracène** $C_{14}H_{12}$, F. 108°, que l'on obtient synthétiquement, d'autre part, par diverses méthodes (p. 749); par réduction à l'aide d'Hl ou d'hydrogène à 200-250° en présence de nickel réduit, on obtient successivement des **tétra-, hexa-, octo- et per-hydrures d'antracène** $C_{14}H_{14}$, $C_{14}H_{16}$, $C_{14}H_{18}$ et $C_{14}H_{20}$, F. 89°, 63°, 71° et 88°, E. 310°, 290°, 293° et 270° (B. 21, 2510; 41, 996; A. chim. phys. [8] 12, 468).

Dérivés ms-alcoylés du dihydrure d'antracène; on les obtient par réduction des alcoyloxanthrones (p. 757); les dérivés ms-dialcoylés se préparent synthétiquement par condensation des chlorures d'alcoylidène avec le benzène en présence d' AlCl_3 . **Hydrure de m-diméthylantracène** $C_6H_4(\text{CH} \cdot \text{CH}_3)_2C_6H_4$, F. 181°, condensation du chlorure d'éthylidène avec le benzène en présence d' AlCl_3 ; il se transforme par oxydation en anthraquinone (A. 235, 305, etc.), réaction analogue à celle qui conduit de l'as-diphénylthane à la benzophénone. **Hydrure de ms-diphénylantracène**, F. 153°, condensation du chlorure de benzylidène avec le benzène en présence de AlCl_3 , à côté de triphénylméthane (Am. Ch. J., 13, 556). **9,9-Diphényldihydroanthracène** $(C_6H_5)_2C(C_6H_5)_2CH_2$, F. 196°.

réduction de la diphenylanthrone (p. 755) à l'aide de zinc et d'acide acétique (B. 38, 1800).

On peut ranger parmi les dérivés du dihydroanthracène, l'antraquinone ou dicétodihydroanthracène; il en est de même de l'anthrone (p. 754) et de l'oxanthrone (p. 755) et des dérivés correspondants étudiés en même temps que l'anthranol et la dioxyantraquinone, par exemple, du dihydroanthranol :

Dihydroanthranol $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH(OH)} \\ \text{CH}_2 \end{array} C_6H_4$, F. 76°; on l'obtient par réduction de l'antraquinone à l'aide de poudre de zinc et d'ammoniaque. Il se dédouble facilement par simple abandon au contact de l'air, en eau et anthracène. Les dérivés alcoylés du dihydroanthranol $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CR(OH)} \\ \text{CH}_2 \end{array} C_6H_4$ s'obtiennent par réduction des alcoyloxanthrones (p. 755) ou directement par réduction de l'antraquinone à l'aide de poudre de zinc et de la soude caustique en présence des alcoylhalogènes. Comme le dihydroanthranol lui-même, ils se déshydratent facilement, sous l'influence de l'acide chlorhydrique à l'ébullition, en γ -alcoylanthracènes (B. 48, 2150; 24, R. 768; A. 212, 67). *ms-Triphénylhydranthranol* $(C_6H_5)_2C(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_5$, F. 209°, condensation de la diphenylanthrone (v. plus haut) avec C_6H_5MgBr ; il se transforme par réduction en **triphénylhydranthracène** $(C_6H_5)_2C(C_6H_5)_2CHC_6H_5$, F. 220°; ce dernier composé prend également naissance par action de SO_2H_2 sur le produit de condensation que fournit l'éther triphénylméthane-*o*-carbonique (p. 637) avec C_6H_5MgBr (C. 1904 II, 530).

Phényloxanthrone; on l'obtient par oxydation de la phénylanthrone (p. 755) ainsi que par action de C_6H_5MgBr sur l'antraquinone; d'une manière analogue, on obtient par oxydation des *ms*-aryl- et *ms*-alcoylanthracènes toute une série d'oxanthranones correspondantes. C'est ainsi, par exemple, que l'on obtient

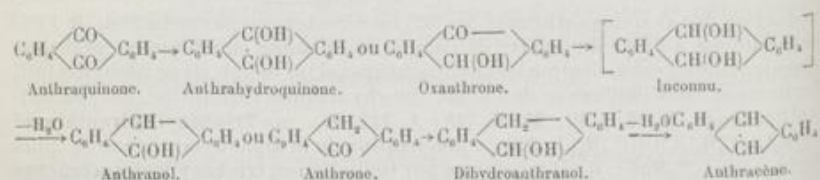
la **tétraméthyl-diaminophényloxanthrone** $(CH_3)_2NC_6H_4 \begin{array}{c} HO \\ C \\ CO \end{array} \begin{array}{c} C_6H_4 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} CO$, F. 213°, à partir du produit de condensation de l'acide tétraméthyl-diaminodiphénylméthane-*o*-carbonique. Cette oxanthrone se combine à la diméthyl-aniline en présence de $POCl_3$, en fournissant le **vert phtalique**, chlorure de

l'amine $C_6H_4 \begin{array}{c} C(OH)[C_6H_4N(CH_3)_2] \\ C(OH)[C_6H_4N(CH_3)_2] \end{array} C_6H_4N(CH_3)_2$ (v. p. 639) (C. 1903 II, 1180) dont la base fondamentale est l'**hydrure de diphenyldioxyanthracène** $C_6H_4[C(OH)C_6H_4]_2C_6H_4$, F. 242°. Ce dernier composé qui se forme par condensation de l'antraquinone avec le bromure de phénylmagnésium se combine facilement, de la même manière que le *ms*-triphénylhydranthranol (v. plus haut), avec un autre analogue du triphénylcarbinol, aux phénols et aux amines phénoliques en donnant naissance à des tétraaryldihydroanthracènes (C. 1904 I, 814; 1905 I, 744). **Hydrure de diméthyl- et diéthyl-dioxyanthracène** $C_6H_4[CR(OH)]_2C_6H_4$, F. 181° et 175°, condensation de l'antraquinone avec l'iodure de méthyl- et d'éthylmagnésium (C. 1906 I, 47).

Anthraquinone, diphenylènedicétone $C_6H_4(CO)_2C_6H_4$, F. 285°, E. 382°, aiguilles jaunes sublimables. En dehors des méthodes synthétiques (p. 749), elle s'obtient très facilement par oxydation de l'anthracène à l'aide du mélange chromique; elle régénère inversement l'anthracène par réduction

électrolytique (préparation A. *Suppl.* 7, 285); on l'obtient également par oxydation de l'hydrure d'anthracène, des *ms*-dichloro-, dibromo-, dinitro- et diméthylantracènes ainsi que d'un certain nombre d'autres dérivés anthracéniques mésosubstitués. Au contraire de la phénanthrènequinone isomère (p. 738), elle est très stable vis-à-vis des agents d'oxydation. Elle se combine à l'hydroxylamine en fournissant l'antraquinone-oxime, qui se sublime au-dessus de 200° et que l'on obtient, d'autre part, par action d'une solution de potasse dans l'alcool méthylique à l'ébullition sur le 9-nitroanthracène (p. 752). Contrairement à ce qui a lieu pour les vraies quinones, l'antraquinone n'est pas réduite par SO₂.

L'acide iodhydrique à 150° ou la poudre de zinc et NH₃ réduisent l'antraquinone en anthracène; suivant l'agent d'oxydation employé, on peut distinguer différents stades dans cette réaction :



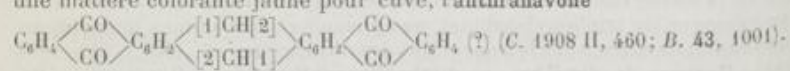
Par digestion de l'antraquinone avec une lessive de soude caustique en présence de poudre de zinc, il se forme de l'antrahydroquinone dont la solution rouge alcaline régénère l'antraquinone par agitation au contact de l'air (*recherche qualitative de l'antraquinone*).

Réduite par la poudre de zinc en milieu alcalin sous pression à 160°, l'antraquinone conduit par condensation entre 2 molécules au dianthranol (p. 754).

Chauffée avec la potasse à 250°, l'antraquinone se dédouble en 2 molécules d'acide benzoïque; avec la chaux sodée, elle fournit, au contraire, du benzène à côté de biphenyle; avec la chaux vive, on obtient surtout la diphenylène-cétone (B. 18, 935).

Anthraquinones homologues. — On les prépare soit synthétiquement soit par oxydation ménagée des β -alcoylantracènes; 1- et 2-méthylantraquinone C₁₄H₁₀(CO)₂.CH₃, F. 167° et 177°; la 2-méthylantraquinone se rencontre également dans l'antraquinone brute et se prépare synthétiquement par action de SO₂ sur l'acide p-toluylo-benzoïque (A. 311, 180; B. 43, 2890).

L'antraquinone oxydée par PbO₂ fournit par soudure de deux molécules une matière colorante jaune pour cuve, l'antraflavone



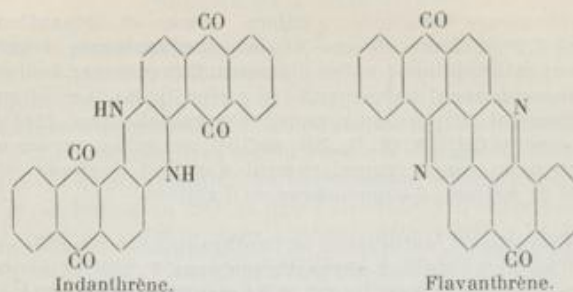
Anthraquinones substituées. — Les anthraquinones halogénées prennent naissance : 1. par action du chlore et du brome sur l'antraquinone; 2. par oxydation des chloro- et bromoanthracènes; 3. à partir des aminoanthraquinones par l'intermédiaire de leurs sels de diazonium (B. 37, 59); 4. par action du chlore et du brome sur les acides anthraquinone- ou anthracène-sulfoniques en solution aqueuse, les halogènes se substituant aux groupes sulfoniques (C. 1909 I, 414; 1911 I, 402); 5. à partir des acides benzo-

phénone-o-carboniques halogénés : 1-chloro-, -bromo- et -iodoanthraquinones, F. 204°, 180° et 177°; 2-chloro-, bromo- et -iodoanthraquinones, F. 209°, 203° et 176°; la 2-bromoanthraquinone et les dibromoanthraquinones fondues avec la potasse caustique donnent naissance à l'alizarine (p. 763). Les atomes d'halogène qui se trouvent en position α peuvent éventuellement être substitués par les groupements OH, OR, OC₆H₅, NH₂ et NHR, par action sur les anthraquinones halogénées à chaud, respectivement d'un lait de chaux., d'alcoolate ou de phénate de sodium, d'ammoniaque ou d'amines.

Nitroanthraquinones. L'antracène ou l'anthraquinone chauffés avec l'acide nitrique fournissent, à côté de 1-nitroanthraquinone, F. 230°, principalement la 1,5-dinitroanthraquinone (C. 1906 I, 1070). 2-Nitroanthraquinone, F. 185°; elle s'obtient à partir de la 2-aminoanthraquinone par action du nitrile double de cuivre et de potassium sur le sel de diazonium correspondant (v. β -nitronaphtalène, p. 705); on l'obtient également par élimination du groupe NH₂ dans la molécule de la 3-amino-2-nitroanthraquinone ou enfin synthétiquement à partir de l'acide o-benzoyl-p-nitrobenzoïque (B. 37, 4435; 38, 295). La réduction alcaline ménagée des nitroanthraquinones conduit à des β hydroxylaminoanthraquinones relativement stables C₁₄H₈O₂(NHOH), C₁₄H₆O₂(NHOH)₂ qui se transposent sous l'influence des acides en aminoxyanthraquinones (comp. p. 89) (B. 35, 666).

Aminoanthraquinones. Les aminoanthraquinones et leurs dérivés ont pris récemment une importance industrielle considérable; les unes, en effet, comme les benzoylaminoanthraquinones et les trianthraquinone-diimides, sont de véritable matières colorantes; les autres, comme la 2-aminoanthraquinone, peuvent le devenir par une opération simple. On désigne sous le nom de colorants pour cuves des matières colorantes insolubles dans l'eau et les alcalis qui, par réduction alcaline — teinture en cuve — peuvent être transformées en dérivés hydrogénés solubles dans les alcalis; ces dérivés jouissent de la propriété de se combiner à la fibre et de régénérer ensuite la matière colorante primitive sur cette fibre même, par oxydation ultérieure à l'air. Toutes les matières colorantes pour cuves renferment un ou plusieurs groupements CO et c'est précisément sur ces groupements carbonyles, qui se réduisent en groupements OH salifiables, que repose le mécanisme de la teinture en cuve. Les colorants qui se rangent dans ce groupe sont en général remarquablement solides (B. 43, 987; Ch. Ztg. 34, 731).

Les aminoanthraquinones prennent naissance: 1. par réduction des nitroanthraquinones; 2. synthétiquement par condensation des acides aminobenzoyl-o-benzoïques (C. 1909 I, 475). 3. Les dérivés nitrés, halogénés, sulfonés et hydroxylés de l'anthraquinone, particulièrement ceux qui sont substitués en position α - ou 1, se transforment facilement lorsqu'on les chauffe avec de l'ammoniaque, des amines acycliques et surtout phénoliques, dans certains cas en présence de poudre de cuivre, en dérivés aminés correspondants (C. 1901 II, 1379; 1902 II, 368, etc.). 1- et 2-Aminoanthraquinone, aiguilles rouges, F. 242° et 302°; la 2-aminoanthraquinone fondue avec la potasse caustique à 250° fournit l'indanthrène, précieux colorant pour cuve; dans d'autres conditions, en particulier par action de AlCl₃ à chaud ou mieux encore du pentachlorure d'antimoine en solution dans le nitrobenzène à l'ébullition, on obtient le flavanthrène, colorant jaune (v. ce nom):



Les di- et polyaminoanthraquinones s'obtiennent par réduction des poly-nitro- ou nitroaminoanthraquinones (v. plus loin) généralement à l'aide de sulfure de sodium : 1,4-, 1,5- et 1,8-diaminoanthraquinone, F. 268°, 319° et 262° (C. 1902 II, 1232; B. 38, 637). Les 1,2- et 2,3-diaminoanthraquinones se condensent avec les o-dicétones de la même manière que l'o-phénylènediamine (p. 132) en fournissant des azines (B. 37, 4531; C. 1906 II, 80).

Comme on l'a indiqué précédemment, un certain nombre de dérivés acylés des aminoanthraquinones et, avant tout, les benzoylaminoanthraquinones que l'on obtient par condensation des aminoanthraquinones avec le chlorure de benzoyle ou des anthraquinones halogénées avec la benzamide en présence de poudre de cuivre, peuvent être employés directement comme matières colorantes pour cuve. La benzoyl- α -aminoanthraquinone et les dibenzoyl-1,5- et 1,8-diaminoanthraquinones fournissent des colorations jaunes dont la nuance vire au rouge par introduction de groupements substituants. Les dérivés aminoanthraquinoniques des acides bibasiques tels que les acides malonique, succinique, phtalique etc... possèdent également jusqu'à un certain point le caractère de colorants pour cuve. On peut ranger dans cette série les marques commerciales suivantes : jaune algol WG, rose algol R et écarlate algol G.

Dianthraquinone-imides, dianthrimides $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C_6H_4$ et **trianthraquinonediiimides, trianthrimides** $A-NH-A-NH-A$; elles prennent naissance par condensation des mono- et diaminoanthraquinones avec les anthraquinones halogénées sous l'influence de l'acétate de sodium en milieu nitrobenzénique à l'ébullition et, dans certains cas, en présence de poudre de cuivre (C. 1905 II, 1206). Elles possèdent, comme par exemple le produit qui se forme par condensation des 1,5-diamino- et 2-chloroanthraquinone et respectivement des 1,5-dichloro- et 2-aminoanthraquinone, le caractère de matières colorantes véritables et un certain nombre d'entre elles peuvent être transformées ultérieurement en colorants pour cuves. Marques commerciales : bordeaux d'indanthrène B, rouge d'indanthrène G, orangé algol R, bordeaux algol 3B et rouge algol B.

L' α -aminoanthraquinone est susceptible, comme l'o-aminobenzaldéhyde (p. 292) et l'o-aminoacétophénone (p. 298), de se condenser en donnant naissance à des systèmes hétérocycliques dont l'enchaînement s'effectue par les atomes de carbone 1 et 9 du noyau anthraquinonique. C'est ainsi que, par condensation avec l'acétone en présence de soude caustique, on obtient la

C-méthylantrapyridine $C_6H_4 \cdot C : CH \cdot C \cdot CH_3$ par une réaction analogue à celle
 $CO - C_6H_3 - N$ qui fournit la quinaldine à partir de l'o-aminobenzaldéhyde (C. 1607 II, 863).

L' α -aminoanthraquinone se combine à l'uréthane en donnant naissance à l'antrapyrimidone $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{CO}$ (C. 1909 I, 327), à la formamide en fournissant $\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}$ (C. 1910 I, 1305). Autres noyaux hétérocy-

cliques v. C. 1902 II, 368; 1906 II, 386; 1908 II, 1658. NO_2H réagit sur les aminoanthraquinones libres en fournissant des nitroaminoanthraquinones, composés extrêmement instables (comp. p. 136 et B. 37, 4227). La 1-nitraminoanthraquinone la plus simple $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2 \cdot \text{NHNO}_2$, aiguilles jaunes, F. 193° (décomp.) prend naissance par oxydation du sulfate de 1-anthraquinonediazonium à l'aide d'hypochlorite de sodium (C. 1905 I, 313). Les dérivés acétylés et les uréthanes des aminoanthraquinones se nitrent plus facilement avec formation prépondérante, pour les premiers de p-nitro-, pour les derniers d'o-nitro- et d'o,p-dinitroaminoanthraquinones (C. 1906 II, 468).

Le brome se fixe sur la 1-aminoanthraquinone en donnant naissance aux 2-bromo- et 2,4-dibromoanthraquinones, F. 181° et 222°, sur la 2-aminoanthraquinone en conduisant à l'1,3-dibromo-2-aminoanthraquinone (B. 40, 1701; C. 1905 I, 1447). Le dérivé le plus intéressant est la 2-bromo-1-aminoanthraquinone qui, par action de l'acétate de sodium en milieu nitrobenzénique à l'ébullition et en présence de chlorure cuivreux, se transforme en indanthrène (C. 1905 I, 843).

Acides anthraquinonesulfoniques. — L'anthraquinone chauffée avec l'acide sulfurique fumant fournit, à côté d'une petite quantité d'acide 1-anthraquinonesulfonique, principalement de l'acide 2-A-sulfonique et par sulfonation ultérieure les acides 2,6- et 2,7-A-disulfoniques. Lorsqu'on ajoute au mélange employé pour la sulfonation une petite quantité d'un sel de mercure finement divisé, il se forme au contraire d'une manière prépondérante l'acide 1-A-monosulfonique, puis les acides 1,5- et 1,8-disulfoniques. L'acide 1-A-monosulfonique conduit enfin, par sulfonation en l'absence de sel de mercure, aux acides 1,6- et 1,7-disulfoniques. Les acides 1- (ou 2-) sulfoniques donnent facilement naissance à des amino-, anilino-, alcoxy- ou aryloxy-, et enfin oxyacides lorsqu'on les chauffe respectivement avec NH_3 , les amines, avec une solution méthylalcoolique de potasse caustique ou de phénate de potassium, enfin avec un lait de chaux sous pression (B. 36, 4194; 37, 66, 331, 646). Par fusion avec la potasse caustique des acides renfermant leurs groupements sulfonés en position 2, on obtient, à côté des dérivés oxyhydrilés normaux, des dérivés renfermant plus d'oxyhydriles :

| | |
|-------------------------------------|--|
| Acide 2-anthraquinonemonosulfonique | (→ 2-Oxyanthraquinone. Alizarine (1,2 OH). |
| Acide 2,6-anthraquinonedisulfonique | (→ Acide anthraflavique (2,6 OH). Flavopurpurine (1,2,6 OH). |
| Acide 2,7-anthraquinonedisulfonique | (→ Acide isoanthraflavique (2,7 OH). Anthrapurpurine (1,2,7 OH), etc. |

Les acides sulfoniques correspondant aux amino-, alcoylamino- et arylaminoanthraquinones sont, dans beaucoup de cas, des matières colorantes de valeur, par exemple l'alizarine-saphirol $\text{NH}_2[8]\text{SO}_3\text{H}[6]\text{OH}[5]\text{C}_6\text{H} \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}[1]\text{OH}[2]\text{SO}_3\text{H}[4]\text{NH}_2$, réduction de l'acide dinitro-anthrurinedisulfonique, le bleu

d'alizarine pur $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C_6H_4 [1]NH_2 [2]Br [4]NHC_6H_4SO_3H$, le vert d'alizarine-cyanine, vert d'antraquinone, etc.. On les prépare généralement par condensation des anthraquinones α -halogénées, α -nitrées ou α -hydroxylées avec l'ammoniaque, les amines acycliques ou aromatiques et sulfonation consécutive (B. 34, 2344; C. 1904 II, 339).

Bibliographie des acides anthraquinonesulfoniques et de leurs dérivés, v. *Chemische Industrie*, 32, 477.

Oxyanthraquinones. — Les oxyanthraquinones se préparent : 1. en fondant avec la potasse caustique ou en chauffant avec un lait de chaux les bromo- et chloroanthraquinones ou les acides anthraquinonesulfoniques ; dans une première phase de la réaction, les groupements substituants sont remplacés par le groupement OH ; dans une deuxième phase de la réaction, la potasse fondue réagit à plus haute température en déterminant par oxydation la fixation de nouveaux groupements OH dans la molécule : c'est ainsi que l'on obtient les mono- et dioxyanthraquinones soit à partir des acides anthraquinonemonosulfoniques, soit par fusion de soxyanthraquinones avec la potasse caustique (B. 41, 1613). 2. Les oxyanthraquinones prennent naissance synthétiquement par condensation de l'anhydride phtalique avec les phénols, en chauffant les acides *m*-oxybenzoïques (p. 750) avec l'acide sulfurique ou enfin à partir des acides oxybenzoyl-*o*-benzoïques (C. 1908 I, 1697).

Lorsqu'on chauffe les oxyanthraquinones avec l'acide sulfurique fumant, particulièrement en présence d'acide borique, on crée de nouveaux groupements OH dans la molécule et la fixation s'effectue généralement sur l'atome de carbone α du noyau non substitué. C'est ainsi que la 1-oxyanthraquinone conduit à la 1,3-dioxyanthraquinone, l'alizarine à la 1,2,5-trioxy- et 1,2,5,8-tétraoxyanthraquinone. L'anthraquinone elle-même dans ces conditions peut se transformer en oxyanthraquinones (préparation de la quinizarine) (B. 23, R. 988).

Les oxyanthraquinones soumises à l'action prolongée de la potasse en fusion fournissent des acides oxybenzoïques, réaction tout à fait analogue à la transformation de l'antraquinone en acide benzoïque et qui peut être utilisée à la détermination de la constitution de ces composés (B. 12, 1293; A. 280, 1).

Les oxyanthraquinones se réduisent par action de la poudre de zinc à chaud en anthracène ; la réduction effectuée à l'aide de chlorure d'étain et de soude caustique ne porte au contraire que sur les oxhydroyles (A. 183, 216). Enfin, par action de l'ammoniaque à 150-200°, un certain nombre de groupements OH sont remplacés par des groupements NH_2 .

La formation d'éthers oxydes des oxyanthraquinones suit une règle générale particulièrement remarquable qui rappelle celle de l'éthérification des acides benzoïques substitués (p. 397) : les groupements OH qui se trouvent en position β sont seuls étherifiés par action des alcoolhalogènes ou des sulfates de dialcoyles et des alcalis à l'exclusion des groupements OH en position α . Cette propriété a été utilisée avec succès pour la détermination de la constitution des oxyanthraquinones. Les oxyanthrones et les oxyanthracènes ne donnent aucunement lieu à cette particularité (A. 349, 201).

a. Monoxyanthraquinones $C_{14}H_8O_2(OH)$. — 1- ou Erythro-oxyanthraquinone.

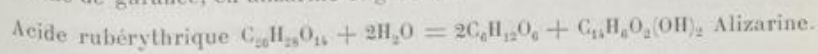
F. 190°, 2- ou β -oxyanthraquinone, F. 323°; on les obtient simultanément par condensation de l'anhydride phtalique avec le phénol ou à partir de l'acide m-oxybenzoyl-o-benzoïque (C. 1904 I, 329). L'érythro-oxyanthraquinone prend naissance lorsqu'on chauffe l'acide 1-anthraquinonesulfonique avec un lait de chaux (B. 37, 69), la 2-monoxyanthraquinone s'obtient à partir de la 2-bromo- ou sulfoanthraquinone; par fusion avec la potasse caustique, les deux isomères donnent naissance à l'alizarine.

b. Dioxyanthraquinones. — Parmi les di- et polyoxyanthraquinones, celles qui renferment leurs deux groupements hydroxyles en position 1,2 (p. 750) sont particulièrement intéressantes: elles se combinent en effet aux oxydes métalliques en fournissant des *laques* insolubles, très stables et adhérant aux fibres végétales et animales et dont la coloration, enfin, varie avec la nature du métal; ces dioxyanthraquinones constituent par suite des colorants de valeur (B. 21, 433, 1164) teignant après mordantage (v. propriété analogue des *dioxybenzophénones*, p. 614, de la *naphtazarine*, p. 720 etc... : théorie, B. 26, 1574; 35, 1490; 41, 1436). La plus importante de ces matières colorantes est la 1,2-dioxyanthraquinone ou alizarine.

Les 10 dioxyanthraquinones isomères que la théorie permet de prévoir sont connues.

Alizarine, 1,2-dioxyanthraquinone $C_{14}H_8O_2(OH)_2$, F. 290°, sublimable à haute température en aiguilles jaune orangé, principe constituant de la matière colorante de la racine de garance de *Rubia tinctorum* dans laquelle elle se trouve contenue sous forme d'un glucoside, l'acide rubérythrique.

L'acide rubérythrique se dédouble sous l'influence des acides et des alcalis étendus à l'ébullition ou par action d'un ferment contenu dans la racine de garance, en alizarine et glucose:



On a pendant longtemps utilisé en teinture les préparations d'alizarine impure obtenues à partir de la racine de garance (garancine, etc...); actuellement, ces procédés ont été presque complètement détrônés par la teinture à l'alizarine synthétique.

Graebe et Liebermann parvinrent les premiers en 1868, après qu'ils eurent observé la formation d'anthracène par distillation de l'alizarine sur de la poudre de zinc, à effectuer la première synthèse de l'alizarine par action de la potasse caustique sur la dibromoanthraquinone. L'alizarine prend également naissance par fusion avec la potasse caustique des dichloro- et monobromoanthraquinones, des deux monoxyanthraquinones et enfin des acides anthraquinonesulfoniques. L'anthraquinone elle-même, fondue avec le chlorate de sodium et les alcalis, peut être transformée directement en alizarine (C. 1907 II, 1133).

Le point de départ de la fabrication industrielle de l'alizarine est l'anthraquinone que l'on obtient à partir de l'anthracène purifié (50 p. 100). On la transforme par action de l'acide sulfurique fumant en acide 2-anthraquinone-

monosulfonique qui, soumis pendant plusieurs jours à l'action de la soude caustique à 180-200° sous pression, en présence d'un oxydant tel que le nitrate ou le chlorate de potassium, se transforme en alizarine sodée; il suffit ensuite de traiter par l'acide chlorhydrique et d'amener le produit obtenu sous forme de pâtes renfermant 10-20 p. 100 d'alizarine.

L'alizarine prend encore naissance à côté d'hystazarine isomère lorsqu'on chauffe l'anhydride phtalique avec la pyrocatéchine et l'acide sulfurique (v. plus loin).

L'alizarine est très soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'eau chaude. Ses solutions alcalines sont rouge pourpre et laissent précipiter, par addition d'eau de chaux ou d'eau de baryte, les sels correspondants sous forme de précipités bleus; les sels d'alumine et d'étain, de peroxyde de fer, de chrome fournissent au contraire dans les mêmes conditions des laques respectivement rouges, noir violet ou violet brun (laques d'alizarine, v. p. 763).

On utilise surtout pour la teinture et l'impression du coton les belles laques rouge d'alumine et noire de fer; pour la laine, on emploie outre la laque d'alumine, la laque de chrome. Les tissus préalablement mordancés à l'alumine, etc..., sont chauffés dans un bain d'eau renfermant en suspension de l'alizarine et les laques correspondantes, aluminates, etc..., se fixent sur la fibre.

Lorsqu'on mordance les tissus à l'alun et à l'huile on réalise ce que l'on entend par teinture en rouge turc; l'alumine dans ces conditions se combine simultanément à l'acide oléique et à l'alizarine.

L'alizarine soumise à l'action prolongée de la potasse en fusion se dédouble en acide benzoïque et acide protocatéchique.

Ether oxyde diméthylque de l'alizarine $C_{11}H_8O_2(OCH_3)_2$, F. 213°; on l'obtient par oxydation de la 1,2-diméthoxyanthrone ou en chauffant la 1-nitro-2-méthoxyanthraquinone avec la potasse en solution dans l'alcool méthylique. Saponifié par l'acide sulfurique concentré, il donne naissance à l'**éther 2-monométhylque de l'alizarine**, F. 230°, que l'on obtient également par méthylation directe de l'alizarine (v. p. 763 et A. 349, 201). L'**éther 1-monométhylque de l'alizarine**, isomère que l'on n'a pu encore jusqu'à présent obtenir synthétiquement, F. 179°, se rencontre à côté de l'éther monométhylque de l'hystazarine et des éthers 1,2- et 1,3-diméthylques de l'antragalloï dans la racine de *Chay* (*Oldenlandia umbellata*) (C. 1908 I, 646).

β-Nitroalizarine, orange d'alizarine $C_{14}H_8(CO)_2C_6H(OH)_2[3]NO_2$, feuillet rouge orangé, F. 244°; elle s'obtient par nitration directe de l'alizarine en milieu acétique ou par action des vapeurs de NO_2 et se prépare industriellement; la laque d'alumine est orangee. La **β-aminoalizarine** qui se forme par réduction du composé précédent fournit avec l'anhydride acétique une anhydrobase et renferme par suite le groupement NH_2 en position ortho par rapport à un groupement OH (B. 18, 1666; 35, 906). Chauffée avec la glycérine, le nitrobenzène et l'acide sulfurique (v. synthèse de la quinoléine de Skraup), elle conduit au bleu d'alizarine, dérivé de l'antraquinoléine (B. 18, 447).

L'**α-nitroalizarine** isomère $C_{14}H_8(CO)_2C_6H(OH)_2[4]NO_2$, F. 195°, prend naissance par nitration de la diacétylalizarine (v. B. 24, 1610). L'**o-aminoalizarine** qui se forme par réduction fournit avec la glycérine, le nitrobenzène et l'acide sulfurique une matière colorante verte isomère du bleu d'alizarine, le vert d'alizarine.

1-Oxy-2-aminoanthraquinone, alizarine-amide $C_{14}H_8O_2(OH)NH_2$, F. 225°, action de l'ammoniaque à 200° sur l'alizarine (B. 39, 1204).

Aminoxyanthraquinones. — On peut aussi les obtenir par transposition sous l'influence de l'acide sulfurique des hydroxylaminoanthraquinones qui prennent naissance par réduction des nitroanthraquinones (comp. p. 89) (B. 29, 2934; 35, 666), ou par action de l'acide sulfurique fumant sur les amino- et alcoylaminoanthraquinones (C. 1904 II, 4013). **Bromoalizarine**, v. B. 33, 1664. **Acides alizarine-sulfoniques**, v. C. 1909 II, 244.

Trois dioxyanthraquinones isomères de l'alizarine renferment encore leurs groupements OH dans le même noyau (*isonucléaires*) :

(1,3)-**Purpuroxanthine**, condensation de l'anhydride phtalique avec la résorcine, (1,4)-**quinizarine**, à partir de l'hydroquinone, (2,3)-**hystazarine**, à partir de la pyrocatechine (B. 28, 116); on les obtient plus facilement à partir de leurs éthers oxydes qui prennent naissance par condensation des éthers oxydes des diphenols correspondants avec l'anhydride phtalique en présence de $AlCl_3$ (A. 342, 99). La quinizarine se forme également par action de l'acide sulfurique concentré et de l'acide nitreux sur l'anthraquinone ou sur l'1-oxyanthraquinone; on obtient comme produit intermédiaire dans cette réaction le sulfate de la 1-oxy-4-diazoanthraquinone qui, chauffé à haute température avec l'acide sulfurique, se dédouble en quinizarine et azote (C. 1905 II, 184). L'hystazarine se transpose partiellement en alizarine sous l'action prolongée de l'acide sulfurique à chaud (B. 35, 1778); dérivés de l'hystazarine, v. B. 36, 2936.

Les dioxyanthraquinones suivantes qui renferment leurs groupements OH dans des noyaux benzéniques différents (*hétéronucléaires*) s'obtiennent en général en chauffant les acides disulfoniques correspondants avec un lait de chaux :

(1,5)-**Anthrarufine**, 1,6- et 1,7-dioxyanthraquinone, (1,8)-**chrysazine**, acide (2,7)-**isoanthraflavique**. L'acide (2,6)-**anthraflavique** s'obtient à côté des 1,5- et 1,7-dioxyanthraquinones par condensation de l'acide m-oxybenzoïque. La chrysazine (dérivés, v. B. 36, 2944) s'obtient, en outre, par réduction de son dérivé tétranitré, l'acide **chrysaminique** $C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2O_2$ et élimination consecutive des groupements NH_2 . L'acide chrysaminique se forme par action de l'acide sulfurique concentré à chaud sur l'aloès (p. 774). Spectres des dioxyanthraquinones, v. B. 19, 2327.

Dioxyanthraquinones homologues. — **Dioxyméthylanthraquinone** $C_{14}H_2(CH_3)O_2$ ($OH)_2$ ou **acide chrysophanique**, F. 196° (A. 234, 193; C. 1905 II, 897); elle est contenue dans les feuilles de Séné des genres *Cassia* et dans la racine de rhubarbe des genres *Rheum* à côté d'acide méthylchrysophanique (A. 309, 32). L'acide chrysophanique fournit un produit de réduction, la **chrysarobine** $C_{14}H_{12}O_2$, **dioxyméthylanthrone** (?) qui se trouve contenue dans la poudre de Goa et d'*Araroba*, sécrétion de bois brésiliens colorés; elle s'oxyde facilement à l'air et dans l'organisme en régénérant l'acide chrysophanique et est utilisée en thérapeutique comme vésicant (B. 21, 447). La poudre de zinc réduit l'acide chrysophanique en β -méthylanthracène. La **méthylalizarine**, F. 251° est un composé isomère de l'acide chrysophanique; on l'obtient à partir de l'acide méthylanthraquinonesulfonique et elle jouit de propriétés tout à fait analogues à celles de l'alizarine. L'acide 1,3,5-dioxybenzoïque se condense avec les acides o- et m-toluiques en fournissant diverses **méthylpurpuroxanthines** (B. 2), R. 141). Par condensation de l'acide 5-méthylphtalique avec la pyrocatechine, on obtient à côté d'une méthylalizarine, F. 216°, principalement une **méthylhystazarine** $(OH)_2[6,7]C_6H_2(CO)_2C_6H_3[2]CH_3$ (B. 33, 1629). Dimé-

thylanthrarufine $(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})$, action de l'acide sulfurique sur l'acide oxytoluïque symétrique (B. 22, 3273).

c. **Trioxyanthraquinones**. — Elles prennent naissance à partir des acides anthraquinonedisulfoniques (p. 761), et aussi des mono- et dioxyanthraquinones, soit par fusion avec la potasse caustique, soit par action de divers agents d'oxydation.

Purpurine $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2[1,2,4](\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$, F. 253° (anhydre), sublimable; elle se trouve à côté d'alizarine dans la racine de garance. On l'obtient en chauffant l'alizarine et la quinizarine avec MnO_2 et l'acide sulfurique à 150°, ou à partir de la tribromoanthraquinone, etc... La purpurine se dissout dans l'eau chaude, dans l'alcool, l'éther et les alcalis en donnant des solutions rouges sur lesquelles réagissent l'eau de chaux et l'eau de baryte en fournissant des précipités rouge pourpre. La purpurine fournit après mordantage à l'alumine un beau rouge écarlate.

La purpurine chauffée avec l'ammoniaque à 150° fournit la **purpurine-amide** $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{O}_2(\text{NH}_2)(\text{OH})_2$.

(1,2,3)-**Anthragalloï**, isomère de la purpurine (dérivés, v. C. 1901 II, 1071; 1902 II, 1119; 1903 I, 290; 1905 II, 333), principe constituant du *brun d'alizarine*; **anthra-** ou **isopurpurine** (1,2,7) et **flavopurpurine** (1,2,6) (B. 40, 1048); ils sont employés en teinture et en impression de même que l'oxychrysazine (1,2,8), l'oxyanthrarufine (1,2,5) (A. 349, 215) et la 1,4,8-trioxyanthraquinone (C. 1905 II, 1142). La constitution de ces divers composés est établie par le dédoublement des acides disulfoniques correspondants, v. A. 280, 1.

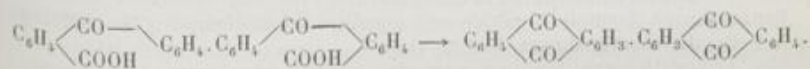
Trioxyanthraquinones homologues. — **Emodine**, *frangulémodine* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})\text{CH}_3$, F. 250°; on l'obtient à côté de rhamnose par dédoublement de la *franguline* extraite de l'écorce de bourdaine, *Rhamnus Frangula* (p. 774) et de *polygonine* extraite de *Polygonum cuspidatum* (p. 772) à l'aide d'acide chlorhydrique alcoolique (B. 25, R. 371) et on la rencontre à l'état libre dans un grand nombre de rhubarbes (A. 309, 41). **Aloëmodine**, isomère de l'émodine, F. 224°, se rencontre à côté de *barbaloïne* (p. 774) à partir de laquelle on l'obtient par dédoublement à l'aide d'acide chlorhydrique alcoolique, dans diverses sortes d'aloës (C. 1898 II, 211) et dans les feuilles de Séné (C. 1900 II, 871). L'acide chromique l'oxyde en acide dioxyanthraquinonecarbonique, la **rhéine** que l'on peut également isoler de la rhubarbe chinoise (C. 1909 II, 622). La **morindone**, F. 272°, que l'on obtient par dédoublement de la *morindine*, glucoside extrait de *Morinda citrifolia* est vraisemblablement une trioxyméthylanthraquinone isomère de l'émodine.

d. **Tétra- et polyoxyanthraquinones**. — On les obtient en chauffant les oxyanthraquinones avec de l'acide sulfurique fumant surtout par addition d'acide borique (v. p. 762 et J. pr. Ch. [2], 43, 231; 44, 103). On obtient ainsi à partir de l'alizarine la **quinalizarine**, *bordeaux d'alizarine* $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 1,2,5,8 \text{ OH}_4$; MnO_2 et SO_3H_2 l'oxydent avec formation intermédiaire d'anthradiquinones $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2$ en **alizarine-pentacyanine** $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{O}_2(\text{OH})_5$, matière colorante bleue teignant sur mordant (B. 26, R. 260; C. 1901 I, 1027). L'**anthrachryson** et la **rufone**, tétraoxyanthraquinones isomères, prennent naissance par action de l'acide sulfurique sur l'acide dioxybenzoïque sym. (p. 371) et sur l'acide opianique (p. 385) ou sur l'acide protocatéchique (p. 369). L'acide gallique

chauffé avec l'acide sulfurique (p. 374) donne naissance à l'acide rufigallique, hexaoxyanthraquinone $C_{14}H_2O_8$ -1,2,3,5,6,7-(OH)₆, soluble en bleu dans les alcalis, teignant en brun sur mordant de chrome; on la trouve dans le commerce mélangée à l'antrapurpurine sous le nom de brun d'alizarine ou brun d'antracène. Le bleu d'antracène est une hexaoxyanthraquinone isomère que l'on obtient par action de l'acide sulfurique fumant sur la dinitroanthraquinone.

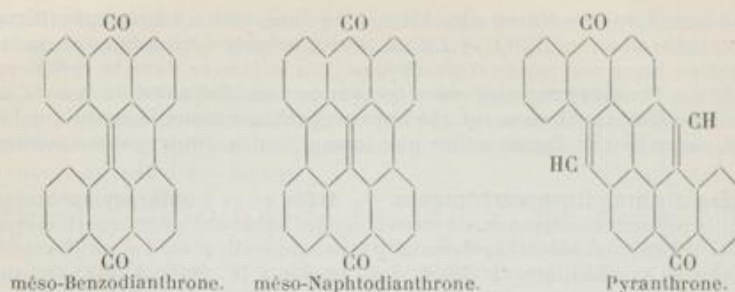
Acides anthraquinonecarboniques. — Acide α - et β -anthraquinonecarbonique; ils prennent naissance par oxydation de l'acide anthracène carbonique, l'acide α (F. 285°) s'obtient également par condensation de l'acide benzoyl-phtalique et -isophtalique (B. 29, R. 284), l'acide β (F. 291°; A. 311, 182) par oxydation chromique du méthylantracène ou de la méthylantraquinone; l'amide de l'acide α soumise à l'action du brome et des alcalis conduit à la 1-aminoanthraquinone (p. 759; B. 30, 1115). **Acide trioxyanthraquinonecarbonique.** acide purpurinecarbonique $C_{14}H_2O_8(OH)_3CO_2H$, connu également sous le nom de pseudopurpurine, se rencontre dans la purpurine brute de la racine de garance et se dédouble sous l'action de la chaleur en purpurine et CO_2 . Acides purpurinecarboniques synthétiques, v. C. 1894 II, 784.

Dianthraquinoyles. — On désigne sous ce nom les combinaisons dans lesquelles les deux restes anthraquinone sont directement unis l'un à l'autre en position α ou β . On les obtient comme le biphenyle (p. 591): 1. en chauffant les iodoanthraquinones avec de la poudre de cuivre, 2. par action de l'anhydride acétique et de la poudre de cuivre sur les sulfates d'anthraquinone-diazonium (B. 40, 1697; C. 1909 II, 1906), ou 3. par déshydratation des acides biphenyldiphthaloyliques qui prennent naissance par condensation du biphenyle avec l'anhydride phtalique en présence d' $AlCl_3$ à chaud; cette synthèse est analogue à celle de l'anthraquinone (B. 44, 1075):



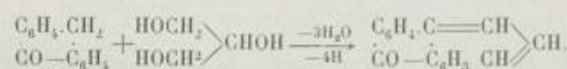
1,1-Dianthraquinoyle, aiguilles jaune brun, modes de formation 1 et 2; 2,2'-dianthraquinoyle, F. 388°, modes de formation 1, 2 et 3; 2,2'-diméthyl-1,1'-dianthraquinoyle, F. 367°; 2,4,2',4'-tétraméthyl-1,1'-dianthraquinoyle, F. 297° (B. 43, 512).

Les dianthraquinoyles sont caractérisés par ce fait qu'ils donnent facilement naissance à des combinaisons quinoniques à noyaux très condensés résultant de la condensation répétée et plus profonde du noyau anthraquinonique. C'est ainsi que le 1,1-dianthraquinoyle réduit par le cuivre ou le nickel en poudre et l'acide sulfurique concentré fournit la méso benzodianthrone (v. ci-dessous) de structure analogue à celle de la méso-dianthrone (p. 754), agrégats bleu d'acier (xylène) analogues à l'hématite; chauffée avec $AlCl_3$ à 140-145°, la méso-benzodianthrone perd 2H en conduisant par une nouvelle association de deux noyaux benzéniques à la méso-naphtodianthrone (v. ci-dessous), aiguilles brunes (B. 43, 1734). Le 2,2'-diméthyl-1,1'-dianthraquinoyle se condense lui-même à 350-380°, ou mieux encore par action d'une solution concentrée alcoolique de potasse à l'ébullition, en fournissant par élimination de 2 H_2O la pyranthrone (v. ci-dessous), aiguilles rouge brun, qui répond à une constitution analogue à celle du flavanthrone (p. 759) et possède avec lui les mêmes relations génétiques que l'antraflavone (p. 758) avec l'indanthrone (B. 43, 346).



Ces trois combinaisons peuvent être employées directement comme colorants pour cuve; la pyranthrone en particulier est utilisée sous le nom d'*orangé d'or indanthrène* comme matière colorante d'une couleur rouge orangé remarquable.

Benzanthrone. — Lorsqu'on chauffe l'antraquinone ou mieux encore l'anthrone avec de la glycérine et de l'acide sulfurique concentré à 100-110°, on obtient par fixation d'un nouveau noyau benzénique en position 1,9 la benzanthrone (B. 38, 170) :



Les aminoantraquinones donnent naissance dans les mêmes conditions à des *benzanthronequinoléines* résultant de la formation simultanée d'un noyau azolé (v. anthraquinoléine p. 764).

Benzanthrone (formule v. ci-dessus), aiguilles jaune clair, F. 170°. **2-Méthyl-** et **2,4-diméthylbenzanthrone**, F. 199° et 165°.

Les benzanthrone fondues avec les alcalis caustiques fournissent à l'exception des oxy-, nitro- et aminobenzanthrone des colorants pour cuve de structure identique à celle de la pyranthrone et qui résultent de l'association de 2 molécules; ces composés dont la couleur remarquablement pure varie du bleu au violet sont connus sous les noms de *violanthrènes* et d'*isoniolanthrènes*. A ce groupe appartient le *bleu foncé d'indanthrène* obtenu à partir de la benzanthrone ainsi que ses isomères et ses produits de substitution: le *violet* et le *vert d'indanthrène*.

Naphtanthracène $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH[1]} \\ \text{CH[2]} \end{array} \text{C}_{10}\text{H}_6$, F. 141°, isomère du chrysène (p. 740); on l'obtient en chauffant la quinone correspondante avec la poudre de zinc et l'ammoniaque. **Naphtanthraquinone** $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_{10}\text{H}_6$, F. 168°; on l'obtient à partir de l'acide α -naphtoyl-o-benzoïque $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$ (p. 750) de la même manière que l'antraquinone à partir de l'acide benzoylbenzoïque. La naphtanthraquinone fondue avec la potasse caustique se dédouble en acide β -naphtoiïque et acide benzoïque (B. 19, 2209; 29, 827; 33, 446). **Phénanthroanthraquinone** $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$, F. 231°, v. C. 1908 I, 1223.

Naphtacène $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH} - \text{C} - \text{CH} \\ \text{CH} - \text{C} - \text{CH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ ou $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH[2]} \\ \text{CH[3]} \end{array} \text{C}_{10}\text{H}_6$, F. 335°, isomère du naphtanthracène; on l'obtient par distillation sur la poudre de zinc de ses

dérivés oxygénés les oxy- et dioxynaphtacènequinones. **Dioxynaphtacènequinone**, *isoéthinediphtalyle* $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(OH)-C-CO \\ C(OH)-C-CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$, F. 347°, feuillets rouges; on

l'obtient à partir de l'éthinebiphtalyle (p. 681) $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ C \end{array} \right\rangle O \begin{array}{l} HC \\ CH \end{array} \begin{array}{l} C \\ CO \end{array} \left\rangle C_6H_4$

par isomérisation à l'aide de méthylate de sodium ou par oxydation du dicétohydrindène à l'aide de persulfate de potassium (p. 693); l'acide nitrique

oxyde le naphtacène en **naphtacènediquinone** $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO.C.CO \\ CO.C.CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$, F. 333°,

qui se transforme avec une extrême facilité en dioxynaphtacènequinone; ce

dernier composé, réduit par P et H, fournit le **dihydrônaphtacène** $C_{10}H_{12}$, F. 207°, que l'acide chromique oxyde à son tour en **naphtacènequinone** $C_{10}H_6$

$(CO)_2C_6H_4$, F. 294°, isomère de la naphthantraquinone (B. 31, 1272; 33, 446).

Par condensation de l'anhydride phtalique avec l' α -naphtol ou l'acide α -oxynaphtoyl-o-benzoïque en présence d'acide borique et d'acide sulfurique, on

obtient la **monoxynaphtacènequinone** $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO[2] \\ CO[3] \end{array} \right\rangle C_{10}H_8[1]OH$, F. 303°, que

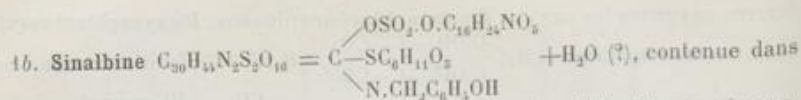
l'oxydation transforme facilement en dioxynaphtacènequinone (v. ci-dessus) et la réduction en naphtacène et dihydrônaphtacène (B. 36, 547, 719, 2326).

Glucosides et pentosides.

On désigne sous le nom de glucosides des substances végétales qui par action soit des ferments solubles ou *enzymes*, soit des acides ou des bases sont susceptibles de se dédoubler d'une part en sucres, généralement du glucose, et d'autre part en combinaisons organiques diverses. Un certain nombre de glucosides fournissent par dédoublement un pentose, l'isodulcitol ou rhamnose, et sont par suite désignés sous le nom de pentosides. Par contre, la nature du sucre que l'on obtient dans le dédoublement d'un certain nombre de glucosides n'a pu être établie avec certitude. Les glucosides et les pentosides, d'après ce qui précède, doivent être envisagés comme de véritables éthers oxydes des sucres. Un grand nombre ont été déjà mentionnés en même temps que leurs produits de dédoublement; quelques-uns d'entre eux ont pu être préparés synthétiquement.

Fischer a montré que les glucosides les plus simples peuvent être obtenus par action de l'acide chlorhydrique sur les solutions alcooliques des sucres; ils ont été décrits précédemment (t. I). Michaël a indiqué une autre méthode de préparation des glucosides qui repose sur l'action réciproque des phénols et des acétochloro- ou -bromoglucoses (t. I) en solution alcaline-alcoolique.

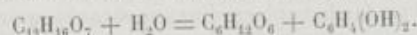
1a. **Sinigrine**, *myronate de potassium* $C_{10}H_{18}NS_2O_{10}K = C_3H_5N:C \begin{array}{l} O.SO_2K \\ S.C_6H_{11}O_5 \end{array} + H_2O$, F. 127° (anhydre 132°), contenue dans les graines de moutarde noire ou dans la racine de raifort *Cochlearia armoracia*. Elle cristallise dans l'eau en aiguilles brillantes. Par action de l'eau de baryte à l'ébullition ou sous l'influence de la myrosine, ferment contenu dans les graines de moutarde, la sinigrine se dédouble en *d*-glucose, *allylsénevol* et sulfate acide de potassium (B. 30, 2322).



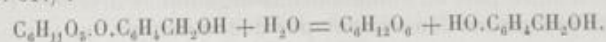
les graines de moutarde blanche. La myrosine la dédouble en glucose, p-oxybenzylsénévol ou sinalbinesénévol $SC:NCH_2C_6H_4[4]OH$ et sulfate de sinapine $C_{16}H_{24}NO_2 \cdot HSO_4$. La sinapine se décompose facilement en choline (t. I) et acide sinapique ou *acide oxydiméthoxycinnamique* $(CH_3O)_2[3,3](OH)[4]C_6H_2CH:CH \cdot COOH$ (p. 467) (B. 30, 2327).

Les glucosides de diverses variétés de cresson, par exemple *Tropaeolum maius*, *Lepidium sativum*, *Nasturtium officinale* possèdent une constitution analogue à celle de la sinalbine; ils fournissent par dédoublement non plus le sulfocyanate d'allyle (allylsénévol), mais bien les *benzyl-* et *phenyléthylsénévols* (p. 274) (B. 32, 2335).

2. **Arbutine** $C_{12}H_{16}O_7$, F. 187° (anhydre) et **méthylarbutine** $C_{13}H_{18}O_7$, F. 176° (anhydre), contenues dans les feuilles de l'arbousier (busserole) (*Arbutus uva ursi*). L'iodure de méthyle et la potasse caustique transforment l'arbutine en méthylarbutine. L'émulsine ou les acides étendus la dédoublent en *d*-glucose, hydroquinone (p. 243) et éther *O*-méthylique de l'hydroquinone (p. 244) :



3. **Salicine**, *saligénine-glucose* $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4CH_2OH$, F. 201°, contenue dans l'écorce et les feuilles de divers saules, par exemple *Salix helix*, et de quelques variétés de peupliers. On l'obtient sous forme de petits cristaux brillants, amers, très solubles dans l'eau chaude et l'alcool. L'oxydation la transforme en *héliosine*, ce qui montre que dans la salicine, la saligénine se trouve unie au glucose par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène phénolique. Les enzymes telles que la *ptyaline* et l'*émulsine* dédoublent la salicine en glucose et saligénine (p. 347) :



Les acides étendus à l'ébullition donnent également lieu au même dédoublement, mais la saligénine qui prend naissance se résinifie en salirétine.

Historique. — La salicine a été isolée presque simultanément par Leroux en 1830 (*A. chim. phys.* [2] 44, 296) et Büchner (*Rep. f. Pharm.*, 29, 411). Sa composition et sa nature ont été, à la suite de recherches minutieuses, établies par Piria en 1843 (*A.* 56, 35).

Populine, *benzoylsalicine* $C_{19}H_{17}(C_7H_5O)_7 + 2H_2O$, contenue dans l'écorce et les feuilles du tremble, *Populus tremula*. On l'obtient synthétiquement par action de l'anhydride benzoïque ou du chlorure de benzoyle sur la salicine.

Héliosine, *glucoside de l'aldéhyde salicylique* $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4CHO$; elle prend naissance par oxydation nitrique de la salicine qu'elle régénère inversement par réduction. On l'obtient synthétiquement par condensation de l'acétochloroglucose avec l'aldéhyde salicylique (p. 354). Les ferments ou les acides étendus la dédoublent en aldéhyde salicylique et glucose.

Aldéhyde glucocoumarique $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CHO$ et **cétone méthylgluco-***coumarique*; on les obtient respectivement par condensation de l'héliosine avec l'acétaldéhyde et l'acétone (B. 24, 3180).

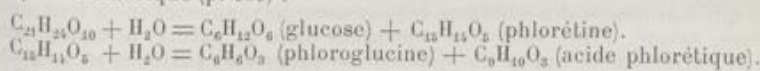
4. **Géine** $C_{16}H_{22}O_7$, contenue dans la racine de *Geum urbanum*; elle se dédouble en glucose et eugénol (C. 1903 I, 1329).

5. **Gaulthérine** $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4COOCH_3 + H_2O$; elle se rencontre dans un grand nombre de sortes de *Gaultheria* et *Spiraea*, et dans *Betula lenta*, à côté d'une enzyme, la *Gaultherase*, qui la dédouble en glucose et salicylate de méthyle.

6. **Coniférine** $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O, C_6H_{11}O_5, C_6H_5(OCH_3), C_3H_7OH$, contenue dans le cambium des Conifères, dans les tiges d'asperge et dans la racine noire de *Scorzonera hispanica* (B. 25, 3221). Elle s'effleurit à l'air et fond anhydre à 185°. Lorsqu'on ajoute à la coniférine une trace de phénol en humectant d'acide chlorhydrique, on observe une coloration bleu foncé. Par action des acides à l'ébullition ou sous l'influence de l'émulsine, elle se dédouble en *d*-glucose et alcool coniférylique $HO, C_6H_5(OCH_3), C_3H_7OH$ (p. 450). L'acide chromique l'oxyde en glucovanilline $C_9H_{11}O_5, OC_6H_4(OCH_3), CHO$, F. 192°, glucoside de la vanilline que les acides ou l'émulsine dédoublent en glucose et vanilline (B. 18, 1595, 1657); la glucovanilline s'obtient aussi synthétiquement par condensation de l'acétobromoglucose avec la vanilline sodée (B. 42, 1475).

Syringine, méthoxyconiférine $C_{17}H_{23}O_8 + H_2O = C_6H_{11}O_5, O, C_6H_4(OCH_3)_2, C_3H_7OH$, F. 191°; elle se rencontre dans l'écorce de *Syringa vulgaris* et de *Ligustrum vulgare* et possède les mêmes propriétés que la coniférine.

7. **Phloridzine** $C_{21}H_{33}O_{10}$, F. 108°, contenue dans l'écorce de la racine de différents arbres à fruits, d'où son nom, de *φλοῖδος*, écorce, et *ῥίζα*, racine, rhizome. La phloridzine se rapproche des deux pentosides, la *naringine* et l'*hespéridine* (p. 773). Elle se dédouble en glucose et phlorétine que la potasse caustique concentrée décompose en phloroglucine (p. 247) et acide phlorétique ou acide *p*-hydrocoumarique (p. 369) :



L'absorption de phloridzine détermine de fortes glycosuries.

8. **Esculine** $C_{15}H_{18}O_8 + 1/2H_2O$, F. 295° (anhydre); elle se trouve dans le marron d'Inde *Aesculus hippocastanum* et dans la racine du jasmin sauvage, *Gelsemium sempervirens*. Les acides ou les ferments la dédoublent en *d*-glucose et esculéline ou 4,5-dioxycoumarine (p. 465). L'esculine est isomère de la daphnine :

9. **Daphnine** $C_{15}H_{16}O_8 + 2H_2O$, F. 200°, isomère de l'esculine, s'extrait de *Daphne alpina*. Elle se dédouble en glucose et daphnéline ou 3,4-dioxycoumarine (p. 466).

10. **Fraxine** $C_{16}H_{18}O_{10}$, contenue dans l'écorce du frêne, *Fraxinus excelsior* et à côté d'esculine dans l'écorce du marron d'Inde. Elle se dédouble en glucose et fraxétine, éther oxyde monométhylique d'une trioxycoumarine (p. 467) (B. 27, R. 130).

11. **Iridine** $C_{24}H_{26}O_{13}$, F. 208°; elle se trouve dans la racine de violette, *Iris florentina*. L'acide sulfurique étendu la dédouble en glucose et irigénine $C_{18}H_{16}O_8$.

L'irigénine est vraisemblablement une polyoxycétone. Elle se dédouble sous l'influence des alcalis concentrés en acide formique et acide iridique $C_{10}H_{12}O_6$, F. 118°, oxyacide aromatique qui, par perte de CO_2 , se transforme en iridol ou 3-oxy-4,5-diméthoxy-1-méthylbenzène, F. 57°, et enfin en irétol $C_7H_8O_4$ ou méthoxyphloroglucine $(CH_2O)[1]C_6H_4[2,4,6](OH)_3$, F. 186° (p. 249) (B. 26, 2010; 27, R. 514).

12. **Acide rubérythrique** $C_{20}H_{28}O_{14} = HO, C_{14}H_8O_2, O, C_{12}H_{14}O_5(OH)_2$, F. 258-260°, glucoside de l'alizarine (p. 763); on le rencontre dans la racine de garance *Rubia tinctorum*; l'acide chlorhydrique étendu le dédouble en alizarine et glucose (B. 20, 2244). La purpurine se trouve également contenue dans la racine de garance sous forme de glucoside.

13. **Saponarine** $C_{21}H_{31}O_{12}$, contenue dans la saponaire *Saponaria officinalis*. Les acides minéraux étendus à l'ébullition la dédoublent en glucose et *vitezine* $C_{15}H_{14}O_7$; ce dernier composé est sans doute un dérivé de la flavone; la potasse caustique à l'ébullition le dédouble en phloroglucine et *p*-oxyacétophénone (C. 1906 II, 1062).

14. **Digitaline** (*Digitalinum verum*, Kiliani) $C_{25}H_{40}O_{14}$ (?), glucoside amorphe; elle constitue le principe actif des glucosides de la digitale contenus dans les semences de *Digitalis purpurea* et *lutea*. L'acide chlorhydrique concentré la dédouble en **digitaligénine** $C_{23}H_{32}O_3$ ou $C_{22}H_{30}O_3$ (?), glucose $C_6H_{12}O_6$ et **digitalose** $C_7H_{14}O_5$. Ses effets thérapeutiques résultent de ce fait qu'elle diminue la fréquence des battements de cœur en augmentant l'intensité¹. Le principal constituant des glucosides de la digitale est la **digitonine** cristallisée que l'acide chlorhydrique en solution hydroalcoolique scinde en **digitogénine**, glucose et galactose. Les formules empiriques de ces substances diverses n'ont pu être encore établies avec certitude. Le dédoublement de la digitogénine a conduit à toute une série d'acides dont la constitution est encore inconnue (B. 27, R. 884; 28, R. 1056; 31, 2454; 32, 2201; 37, 1215; 43, 3562). Les feuilles de *Digitalis purpurea* ont en outre fourni un autre glucoside, doué de propriétés thérapeutiques énergiques, la **digitoxine** $C_{35}H_{60}O_{11}$, F. 143°, que l'acide chlorhydrique dédouble en **digitoxose** $C_6H_{12}O_4$ (2 mol.) et **digitoxigénine** $C_{29}H_{48}O_4$ (?). Enfin, à côté de la digitoxine, on rencontre également en petite quantité une matière colorante jaune, la digitoflavone $C_{15}H_{10}O_4$ appartenant au groupe des *flavones* (v. ce nom) et identique à la *lutéoline* (B. 32, 2196, 1184; 34, 3577).

15. **Saponines**². — On a donné ce nom à toute une série de glucosides amorphes qui fournissent des solutions mousseuses, savonneuses (d'où leur nom de *sapo*, savon). Elles sont très répandues dans la nature, possèdent une saveur extrêmement amère et jouissent de propriétés toxiques et hémolytiques qui disparaissent par addition de cholestérine (t. I) (B. 42, 238). Les acides les dédoublent en sucres divers, galactose, *d*-glucose, *l*-arabinose, et sapogénine (B. 36, 2722).

16. **Convolvuline** $C_{21}H_{36}O_{16}$ (?), extraite de la racine de Jalapa de *Ipomoea purga*, masse gommeuse possédant des propriétés purgatives énergiques. Elle fournit comme produits de dédoublement à côté de glucose, de rhamnose et d'un méthylpentose, le *rhodéose*, l'acide *d*-méthyléthylacétique et un acide **oxy-pentadécyclique** $C_{15}H_{27}CH(CH_3).CH(OH).C_9H_{19}.CO_2H$, F. 50°. Ce dernier acide donne naissance, par oxydation nitrique, à l'acide méthyléthylacétique et à un acide isomère de l'acide sébacique (v. t. I) $C_{10}H_{18}O_4$, F. 116° (B. 27, R. 885; C. 1901 I, 1042; II, 425, 426).

17. **Jalapine**, *scammonine* $C_{25}H_{40}O_{16}$, contenu dans *Convolvulus orizabensis* et dans la résine de Scammonium; elle se scinde par distillation en acide acétique, acide tiglique et acide palmitique (B. 26, R. 591; 27, R. 736).

18. **Polygonine** $C_{21}H_{36}O_{15}$, F. 203°, glucoside que l'on extrait de l'écorce de la racine de *Polygonum cuspidatum* et que l'acide chlorhydrique alcoolique dédouble en fournissant de l'émodyne (p. 766) (B. 29, R. 86).

19. **Amygdaline**, *nitrile diglucomandélique* $C_{20}H_{27}NO_{11} = C_6H_5.CH(CN)O.C_{12}H_{21}O_{10} (+3H_2O)$, F. 215° (anhydre); elle est contenue dans les amandes amères, dans les noyaux de diverses sortes de prunes, cerises, pêches, abricots, etc..., ainsi que dans les feuilles de laurier-cerise. On l'obtient sous forme de feuillets blancs brillants très solubles dans l'eau et l'alcool chaud.

Historique. L'amygdaline a été isolée pour la première fois en 1830 par Robiquet et Boutron-Chalard (*A. chim. phys.* [2] 44, 352); la composition et la nature de l'amygdaline ont été établies par Liebig et Wöhler (*A.* 22, 1).

¹ Binz. *Grundzüge der Arzneimittellehre*.

² Kobert. *Die Saponine*, Stuttgart, 1904.

Les acides étendus à l'ébullition ou l'*émulsine* en présence d'eau et à la longue dédoublent l'amygdaline en glucose, *aldéhyde benzoïque* et *acide cyanhydrique* (p. 283). La levure ne fait perdre à l'amygdaline qu'une molécule de glucose en donnant naissance au **glucoside du nitrile-*l*-mandélique** $C_6H_5CH(CN).O.C_6H_{11}O_5$. F. 148°; l'*émulsine* scinde ce nitrile, avec production intermédiaire de nitrile mandélique, en benzaldéhyde, acide cyanhydrique et *d*-glucose; saponifié sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, il fournit à côté de glucose et d'ammoniaque l'acide *l*-mandélique (B. 28, 1508).

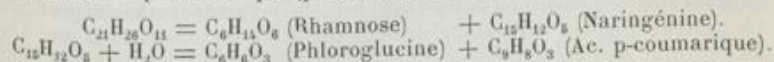
L'amygdaline soumise à l'action des alcalis à l'ébullition perd de l'ammoniaque en fournissant l'*acide amygdalique* $C_6H_5CH(CO_2H).O.C_{20}H_{28}O_{13}$ qui, combiné à l'amygdaline, constitue la **laurocératine** (amygdaline amorphe), isolée des feuilles de *Prunus Laurocerasus* (C. 1885, 570).

Lorsqu'on agite l'amygdaline avec de l'eau de baryte étendue, elle se transforme en isoamygdaline (C. 1905 I, 182) que la levure dédouble en glucose et glucoside du nitrile [*d*+*l*]-mandélique ou **prulaurasine**, F. 121° (C. 1907 II, 1340). Ce glucoside a pu, d'autre part, être extrait des feuilles de *Prunus Laurocerasus*; l'acide chlorhydrique concentré l'hydrolyse en glucose et acide [*d*+*l*] mandélique.

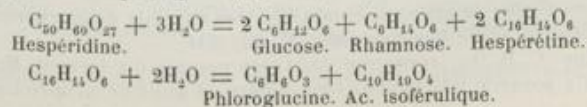
La prulaurasine est isomère de la **sambunigrine**, glucoside du nitrile *d*-mandélique, F. 151°, extrait des feuilles de *Sambucus nigra*, que l'acide chlorhydrique concentré saponifie en glucose et acide *d*-mandélique. Sous l'influence de l'eau de baryte étendue, la sambunigrine se transforme en prulaurasine par une racémisation analogue à celle que l'on observe dans le cas du glucoside du nitrile *l*-mandélique (C. 1907 II, 69). La **durrhine**, la **linamarine** et la **vicianine** sont d'autres glucosides fournissant également de l'acide cyanhydrique par dédoublement.

Pentosides, rhamnosides. — Les pentosides suivants peuvent être envisagés comme de véritables éthers oxydes des rhamnoses $C_6H_{14}O_6 = C_6H_{12}O_5 + H_2O$ (v. t. I) ou de l'isodulcité.

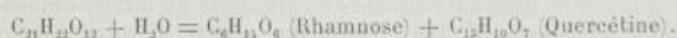
1. **Naringine** $C_{21}H_{26}O_{11} + 4H_2O$, F. 170° (anhydre); on la rencontre surtout dans les fleurs et dans d'autres parties de l'arbre *Citrus decumana*, originaire de Java. Le nom de ce pentoside dérive du nom sanscrit *naringi*, orange. Les acides étendus dédoublent la naringine en rhamnose et **naringénine**, F. 230° (p. 672) que la potasse caustique concentrée scinde à son tour en phloroglucine (p. 267) et acide p-coumarique (p. 464) (B. 20, 296):



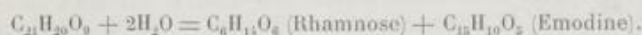
2. **Hespéridine** $C_{27}H_{36}O_{14}$ (?), F. 251°, contenue dans les fruits verts des aurantiacées. Sous l'action de la chaleur, elle se dédouble en glucose, rhamnose et hespérétine (p. 672). La potasse caustique décompose d'autre part l'hespéridine en phloroglucine et acide hespérétique (acide isoféruleique, acide p-méthoxy-m-oxy-cinnamique) (p. 465) (B. 14, 948; C. 1899 I, 118):



3. **Quercitrin** $C_{21}H_{22}O_{12}$; il est contenu dans l'écorce de *Quercus tinctoria* et est utilisé en teinture sous le nom de quercitron comme colorant jaune. Il se dédouble en rhamnose et quercétine (v. ce nom), dérivé de la phénylbenzopyrone ou flavone (B. 26, R. 234; 28, 2303).



4. **Franguline** $C_{21}H_{20}O_9$, F. 286°, contenu dans l'écorce de bourdaine *Rhamnus frangula*. L'acide chlorhydrique alcoolique la saponifie en rhamnose et émodine (p. 766) (B. 25, R. 370):



5. **Aloïnes**. — On désigne sous le nom d'aloïnes : aloïne, barbaloïne, nataloïne toute une série de glucosides que l'on extrait du suc desséché de diverses sortes d'aloës. La plus connue est la **barbaloïne**, isolée de l'aloës des Barbades $C_{15}H_{15}O_2(OH)_2CH_2O.C_6H_{11}O_4$ (?), aiguilles jaunâtres (C. 1909 II, 622). Chauffée avec l'acide chlorhydrique en solution hydroalcoolique, elle se dédouble en un aldopentose (osazone, F. 209°) et aloë-émodine (p. 766) et jouit par suite des propriétés de ce dernier composé (C. 1910 I, 104). L'acide chromique l'oxyde en *rhéine*, acide dioxyanthraquinonecarbonique (p. 766); enfin, par oxydation nitrique, elle donne naissance à l'acide **chrysamique** (p. 763) et à l'acide **aloëtique** qui sont vraisemblablement des mélanges de différentes aloë-émodines fortement nitrées.

Substances amères.

Sous le nom de substances amères, on groupe un certain nombre de matières organiques d'origine végétale, indifférentes et douées d'une saveur amère prononcée; la constitution d'un certain nombre d'entre elles a, d'ailleurs, été déjà élucidée et elles ont été par suite classées successivement dans les groupes que leur assigne leur structure. Parmi celles dont la composition n'a pas été ou n'a été que partiellement élucidée, nous citons la cantharidine, la picrotoxine et la picrotine, la santonine et, enfin, l'artémisine.

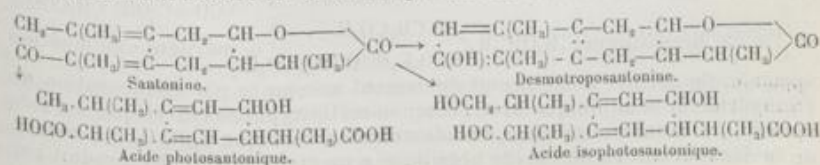
Cantharidine $C_{10}H_{12}O_4$, F. 218°; elle se sublime facilement et se trouve contenue dans les mouches cantharides et dans d'autres insectes. Elle possède une saveur extrêmement amère et agit comme vésicant énergique. Elle se dissout dans les alcalis à chaud en fournissant les sels de l'acide cantharidique $C_{10}H_{10}O_7$. La cantharidine est vraisemblablement un acide lactonecarbonique; l'acide iodhydrique ou l'acide chlorosulfonique la transforment en un acide isomère plus stable, l'acide cantharique $C_{10}H_{12}O_4 = C_7H_{10} \left\{ \begin{array}{l} [1]CH-COOH \\ [2]CO \end{array} \right\} O$ (?), qui se dédouble par distillation sur la chaux en cantharène ou dihydro-o-xylène (p. 486) (M. 19, 707).

Anémone $C_{10}H_8O_4$, F. 150°, substance très voisine de la cantharidine; on la retire sous forme de principe cristallisé des extraits de presque toutes les sortes d'Anémones et de Renonculacées (M. 20, 634).

Picrotoxine $C_{30}H_{34}O_{13}$, contenue dans les coques du Levant *Menispermum cocculus*; elle possède une saveur très amère et jouit de propriétés toxiques

extrêmement énergiques, comparables à celles de la strychnine. La picrotoxine est un mélange de deux composés, la **picrotoxine** $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$, F. 201° et la **picrotine** $C_{15}H_{16}O_7$, F. 249°, que l'on sépare assez facilement par bromuration de leur solution aqueuse. La picrotoxine fournit, en effet, la bromopicrotoxine peu soluble qui, par réduction, régénère la picrotoxine. La picrotoxine est un réducteur énergique, elle renferme deux groupements oxhydryles et paraît contenir une chaîne lactonique (B. 31, 2958).

Santonine $C_{15}H_{18}O_3$, F. 170°, $[\alpha]_D = -171,37^\circ$, principe constituant antihelminthique de *Artemisia cina*. Elle se dissout dans les alcalis en fournissant les sels de l'**acide santoninique** $C_{15}H_{20}O_4$, qui, à 120°, se dédouble en eau et santonine. Sous l'influence de l'eau de baryte à l'ébullition, l'acide santoninique donne naissance à l'**acide santonique** isomère $C_{15}H_{20}O_4$, F. 171°, qui conduit lui-même par oxydation à un acide tétracarbonique. Constitution de ce dernier acide, v. B. 29, R. 1119; C. 1899 II, 995. La santonine est une lactone qui possède avec l'acide santoninique et l'acide santonique les mêmes relations génériques que la coumarine avec l'acide coumarinique et l'acide coumarique. La santonine renferme d'autre part un groupement cétonique : phénylhydrazone, F. 220°, oxime, F. 217° (B. 32, 1412). L'acide iodhydrique ou le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique réduisent la santonine en **acide santonieux** dextrogyre $C_{15}H_{20}O_3$, F. 179°; la modification lévogyre correspondante et l'acide $[d + l]$ santonieux que l'on obtient par le mélange des deux modifications sont également connus. Les trois acides donnent par fusion avec la potasse caustique de l'acide propionique, du diméthyl- β -naphтол et de l'hydrogène. On peut déduire de là que la santonine est un dérivé de l'**hexahydrodiméthyl-naphthalène** (B. 27, 530; 28, R. 392; 29, R. 291, 296). La réduction de la santonine à l'aide de Sn et HCl conduit, à côté de l'acide santonieux, à un carbure $C_{19}H_{12}(CH_3)_2(C_2H_5)_2$, E. 248°, qui est peut-être le diméthyléthyl-octahydro-naphthalène (B. 28, R. 622). Chauffée avec les acides minéraux dans certaines conditions, la santonine se transforme en **desmotroposantonines** $C_{15}H_{18}O_3$; ces composés se distinguent les uns des autres par leur pouvoir rotatoire et diffèrent de la santonine par la disparition de la réaction cétonique et l'apparition de réactions phénoliques dans la molécule. On admet, par suite, que cette transformation est analogue à celle de la carvoné en carvacrol (p. 547) et constitue le passage de la forme cétonique à la forme phénolique correspondante (B. 31, 3131; 36, 1386, 2667). La santonine subit d'autres transformations par exposition à la lumière solaire; en solution acétique, on obtient l'**acide photosantonique** bibasique $C_{15}H_{22}O_5$ à côté d'un acide dioxyaldéhydecarbonique, l'**acide isophotosantonique**; le premier se déshydrate en **acide déhydrophotosantonique** $C_{15}H_{20}O_4$, qui, par oxydation, conduit à l'acide diméthylphthalidecarbonique $O \begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2[2] \\ \text{---CO}[1] \end{matrix} C_6H_5[5] \text{COOH}$ et, par distillation de son sel de baryum, au 1,3,2-diéthylisopropylbenzène (C. 1902 I, 1402). Le tableau suivant montre les relations qui existent entre ces différents dérivés:



Artémisine $C_{15}H_{18}O_3$, extraite des semences d'*Artemisia maritima*, lactone

analogue à la santonine dont elle se rapproche à beaucoup de points de vue (v. B. 34, 3717; C. 1905 I, 98).

Matières colorantes naturelles¹.

Un certain nombre de matières colorantes naturelles importantes : l'indigo, l'alizarine et les colorants qui s'en rapprochent, l'acide euxanthique, la gentisine, etc... ont déjà pu être classées dans les diverses séries de la chimie organique.

La constitution d'un certain nombre d'entre elles n'a pu toutefois être établie jusqu'à présent avec certitude.

Brésiline $C_{16}H_{14}O_2$, matière colorante du bois du Brésil, de Pernambuco, ou bois rouge de *Cesalpinia Brasiliensis*. Elle cristallise avec $1\frac{1}{2} H_2O$ en aiguilles blanches dont la solution alcaline fixe l'oxygène de l'air en se colorant en rouge carmin vif. Les acides précipitent de ces solutions la brésiline $C_{16}H_{12}O_2 + H_2O$ que l'on obtient également par action de l'iode sur la brésiline; la brésiline soumise à l'action des agents de réduction, et plus facilement encore sous forme de son dérivé acétylé, régénère la brésiline (B. 36, 3951; M. 25, 871). La brésiline se comporte par conséquent vis-à-vis de la brésiline comme une matière colorante vis-à-vis de son leucodérivé. La brésiline fournit des éthers oxydes mono-, di-, tri- et tétraalcoylés (B. 27, 524; R. 304; 29, R. 219); la brésiline donne d'autre part naissance, à côté de di- et trialcoyléthers oxydes normaux aux tri- et tétraalcoylbrésilénol qui résultent de la fixation d' $1\frac{1}{2} H_2O$ (C. 1908 II, 609). La brésiline fournit par distillation une forte proportion de résorcine. Lorsqu'on fait passer un courant d'air prolongé dans une solution fortement alcaline de brésiline, on obtient une combinaison $C_6H_6O_4$, répondant vraisemblablement à la constitution suivante

$C_6H_6(OH) \begin{matrix} (1)O-CH \\ (2)CO-C(OH) \end{matrix}$ qui se trouve confirmée par le dédoublement de l'éther diméthylque correspondant, sous l'influence de l'alcoolate de sodium, en acide

formique et éther oxyde diméthylque du fisétol $C_6H_5(5)(OCH_3) \begin{matrix} (1)OH \\ (2)COCH_2(OCH_3) \end{matrix}$

produit de dédoublement de la fisétine (B. 32, 1024) (v. ce nom). L'oxydation permanganique transforme d'autre part la triméthylbrésiline $C_{16}H_{10}O(OH)(OCH_3)_3$, F. 140°, en différents acides parmi lesquels l'acide 3-méthoxy-2-car-

boxy-phénylacétique $(CH_3O)C_6H_4 \begin{matrix} OCH_2COOH \\ COOH \end{matrix}$, l'acide 4,5-diméthoxy-2-carbo-

xy-phénylacétique $(CH_3O)_2C_6H_3 \begin{matrix} CH_2COOH \\ CO_2H \end{matrix}$, l'acide m-hémipinique $(CH_3O)_2$

$C_6H_3(COOH)_2$ (p. 393) et enfin l'acide brésilique $(CH_3O)C_6H_4 \begin{matrix} O-CH_2 \\ CO-C(OH).CH_2COOH \end{matrix}$

et l'acide brésilinique $(CH_3O)C_6H_3 \begin{matrix} O.CH_2CO_2H \\ CO.C_6H_3(OCH_3)_2.CO_2H \end{matrix}$ méritent une mention

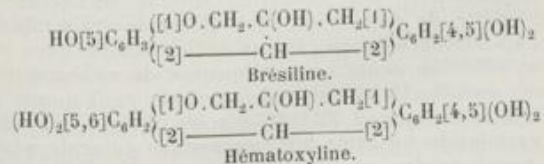
spéciale. Ce dernier acide prend également naissance par condensation de l'anhydride m-hémipinique avec l'éther m-méthoxyphénylacétique à l'aide d' $AlCl_3$; de la même manière, l'acide anhydrobrésilique $C_{12}H_{10}O_5$ qui résulte de la déshydratation de l'acide brésilique a pu être également reproduit par

¹ H. Rupe. Die Chemie der natürlichen Farbstoffe.

voie synthétique (C. 1908 I, 1698). L'acide chromique oxyde la triméthylbrésiline en une cétone, la triméthylbrésilone $C_{19}H_{18}O_6$, que l'acide nitrique transforme en nitrohydroxydihydrotriméthylbrésilone $C_{19}H_{19}O_7(NO_2)$; ce dernier composé se dédouble par action des alcalis en acide méthoxysalicylique $(CH_3O)C_6H_3(OH)COOH$ et nitrohomovératrol $NO_2C_6H_3(CH_3)(OCH_3)_2$. La triméthylbrésilone se déshydrate facilement en triméthyldéhydrobrésilone $C_{19}H_{16}O_6$ qui jouit de toutes les propriétés des β -naphthols; elle se copule avec les sels de diazonium en fournissant des matières colorantes azoïques, réagit avec NO_2H en donnant un dérivé nitré qui, par réduction et oxydation successives, conduit à une o-quinone correspondant à la β -naphthoquinone, la triméthoxy- α -brésanequinone $C_{19}H_{14}O_6$ (C. 1909 I, 1569). L'acide iodhydrique ou l'acide sulfurique concentré isomérisent la triméthylbrésilone en composés qui paraissent être des dérivés de l'oxyde de β , β -phénylénaphtylène (*brésane*) (C. 1902 II, 746; 35, 1609; 36, 2193; 37, 631; M. 23, 165).

Hématoxyline $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$, contenue dans le *bois de campêche* ou *bois bleu*, de *Haematoxylon campechianum*. On l'obtient sous forme de cristaux jaunâtres; elle possède une saveur sucrée et se dissout en violet dans les alcalis. Le nom de bois bleu provient précisément de ce que par teinture sur mordants de fer et de chrome, on obtient des laques bleu noir. Par distillation ou fusion alcaline, l'hématoxyline se transforme en acide pyrogallique (B. 36, 1561). Lorsqu'on abandonne sa solution ammoniacale à l'air, il se forme de l'hématéine-ammoniaque $C_{16}H_{11}(NH_4)O_6$ d'où l'acide acétique précipite l'hématéine libre $C_{16}H_{12}O_6$ (à 120°) sous forme d'une poudre brun-rouge prenant l'éclat métallique par dessiccation (A. 216, 236). L'hématoxyline fournit des dérivés pentaalcoylés et pentaacétylés. L'oxydation permanganique de la tétraméthylhématoxyline conduit à des acides analogues à ceux que l'on obtient par oxydation de la triméthylbrésiline, acide diméthoxy-o-carboxy-phénoxy-acétique $(CH_3O)_2C_6H_3$ $\begin{matrix} \text{[1]OCH}_2\text{COOH} \\ \text{[2]COOH} \end{matrix}$, l'acide métabémipinique et l'acide héma-

toxylinique correspondant à l'acide brésilinique (v. plus haut). D'une manière analogue, l'acide chromique oxyde la tétraméthylhématoxyline en tétraméthylhématoxylone correspondant à la triméthylbrésilone qui fournit des produits de dédoublement tout à fait analogues à ceux de cette dernière cétone (C. 1902 II, 750; B. 36, 2202). L'hématoxyline ne diffère, par suite, de la brésiline que par l'existence d'un groupement OH dans un noyau benzénique. En s'appuyant sur ces faits, W.-H. Perkin a proposé récemment les formules de constitution suivantes pour la brésiline et l'hématoxyline.

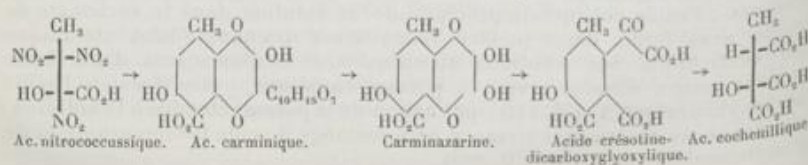


Carthamine $C_{25}H_{25}O_{12}$ (?), contenue dans les fleurs de *Carthame* (*Carthamus tinctoria*); l'acide acétique la précipite de sa solution dans le carbonate de soude sous forme d'une poudre rouge foncé prenant l'éclat métallique par dessiccation. Ses solutions alcooliques et alcalines sont d'une belle couleur rouge. Fondue avec la potasse caustique, elle fournit l'acide paraoxybenzoïque (A. 136, 117); par action de la potasse étendue à l'ébullition, elle donne, au contraire, naissance à un mélange d'acide p-coumarique et de p-oxybenzaldéhyde (C. 1910 II, 805).

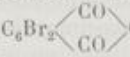
Curcumine $C_{21}H_{20}O_6 = [CH_3O[3]OH[4]C_6H_3CH:CH.CO_2]_2CH_2$ (?), F. 183°, matière colorante de la racine de *Curcuma longa* et *viridiflora*; elle cristallise en prismes jaune orangé et se dissout dans les alcalis en fournissant des sels brun rouge. Elle fournit un éther oxyde diméthylque $C_{21}H_{18}O_4(OCH_3)_2$, F. 137°, et un dérivé diacétylé $C_{21}H_{18}O_6(C_2H_3O)_2$ (C. 1911 I, 652). Elle se combine à l'hydroxylamine en fournissant, suivant les conditions dans lesquelles on se place, une oxime $C_{21}H_{21}O_6N$, F. 162°, ou un dérivé isoxazolique $C_{21}H_{19}O_6N$, F. 173°. Par action d'une lessive de potasse caustique, elle se transforme en acide férulique (B. 43, 2163).

Matières lichénoides (J. pr. Ch. [2], 58, 463; A. 306, 282; 310, 230). V. orseille, *tourne-sol* (p. 243), *acide vulpinique* (p. 681). Parmi les nombreux composés contenus dans les lichens, l'**acide usnique** $C_{18}H_{16}O_7$, que l'on extrait de *Usnea* et de diverses autres espèces a été plus particulièrement étudié. L'acide est optiquement actif et se trouve à l'état naturel sous deux formes énantiomorphes, $[\alpha]_D = \pm 49,5^\circ$, F. 203° et sous la forme racémique correspondante, F. 192°. Il fournit une oxime, un anhydride d'oxime et une semicarbazone et doit par suite être un acide cétonique. Les agents d'oxydation le brûlent complètement en CO_2 , acide oxalique et acide acétique: il ne renferme donc aucun noyau aromatique; par oxydation permanganique ménagée, au contraire, il conduit à l'acide usnonique, acide bibasique $C_{18}H_{16}O_8$. Chauffé avec les alcools à 150°, l'acide usnique perd CO_2 et fixe H_2O en fournissant l'acide décarboxynique $C_{17}H_{14}O_6$, formules de constitution v. A. 310, 281; 324, 139.

Acide carminique $C_{22}H_{22}O_{13}$: il se rencontre dans la *cochenille*, *Coccus cacti coccinelliferi*, insecte vivant sur différentes sorte de cactus. Masse rouge pourpre soluble dans l'eau et l'alcool, cristallisant dans l'acide acétique en aiguilles rouges et fournissant des sels alcalins rouges. La cochenille a été longtemps utilisée dans la teinture de la laine comme colorant rouge écarlate; la découverte des matières colorantes azoïques rouges, en particulier de l'*écarlate de Biebrich* l'ont fait presque complètement abandonner. La constitution de l'acide carminique n'est pas encore complètement élucidée (B. 42, 1611). Le permanganate de potassium l'oxyde en acide méthyl-trioxy- α -naphtoquinonecarbone $C_{12}H_{10}O_7$, acide très analogue à l'isonaphtazarine (p. 720) et qui par suite est désigné sous le nom de *carminazarine*. L'acide nitrique l'oxyde comme l'isonaphtazarine en une tétracétone, la *carminazarine-quinone* $C_{12}H_6O_7 + 2H_2O$: au contact de l'air, il s'oxyde en solution alcaline en se transformant en acide crésoline-dicarboxyglyoxylique $C_{11}H_8O_8 + 2H_2O$ que l'acide sulfurique concentré dédouble à chaud en CO et **acide cochenillique** $C_{10}H_6O_7$. Ce dernier acide que l'on obtient, d'autre part, par oxydation directe de l'acide carminique à l'aide de persulfate de potassium, doit être très vraisemblablement un acide m-crésol-4,5,6-tricarbonique; lorsqu'on le chauffe avec de l'eau, il se dédouble, en effet, en acide oxyvitique (acide α -coccinique) et acide 1,3,5-crésotique; sous l'action directe de la chaleur, il donne naissance à l'acide oxyméthyl-o-phtalique (B. 30, 1731). L'acide nitrique à l'ébullition transforme l'acide carminique en **acide nitrococcussique** ou acide s-trinitrocrésotique (p. 367). Les formules suivantes permettent de se rendre compte du mécanisme du dédoublement de l'acide carminique:



L'action du brome sur l'acide carminique s'effectue en plusieurs phases. Il se forme tout d'abord un dibromobromhydrate $C_{22}H_{20}Br_2O_{13} \cdot HBr$, qui, sous l'action de la chaleur, se dédouble facilement en acide décarboxydbromocarminique $C_{21}H_{20}Br_2O_{11}$ par perte d' HBr et de CO_2 . Par action plus énergique du brome, on obtient différentes bromocarmins, p. ex. l' α -bromocarmin, dérivé du dicéto-

hydrindène $HO(CH_2)_6C_6Br_2$  CBr_2 ; par action de la chaleur sur sa solution dans le carbonate de soude, il se dédouble en bromoforme et acide dibromooxyméthylphthalique et β -bromocarmin $C_{21}H_8Br_2O_8$, qui vraisemblablement est un dérivé de l' α -naphtoquinone (B. 43, 1363). Par méthylation de l'acide carminique, on obtient, suivant les conditions dans lesquelles on se place, différents dérivés dont le terme ultime est l'éther hexaméthyle $C_{22}H_{16}(CH_3)_6O_{13}$ (B. 42, 1922). A l'acide carminique se rattache un acide analogue, l'acide kermessique :

Acide kermessique $C_{18}H_{12}O_9$, aiguilles rouges, F. 250° (décomp.); il s'extrait du kermès *Lecanium ilicis*; l'oxydation nitrique le transforme en acide nitrococussique. Son éther diméthylé oxydé par $KMnO_4$ conduit à l'éther méthylé de l'acide méthylcochenillique, à côté d'éther diméthylé de l'acide crésoline-dicarboxyglyoxylique (B. 43, 1387). V. également l'acide analogue, l'acide laccaïque $C_{14}H_{12}O_8$ (B. 29, 1285.)

III. Combinaisons hétérocycliques.

Les composés carbocycliques étudiés dans les chapitres précédents appartiennent à la classe des combinaisons isocycliques qui renferment uniquement des atomes d'un seul et même élément. Un petit nombre seulement d'éléments peuvent participer à la formation de noyaux de ce genre¹. On connaît, au contraire, un nombre considérable de composés organiques dont les noyaux sont constitués par l'enchaînement d'atomes d'éléments différents. On donne à ces combinaisons diverses le nom générique de *combinaisons hétérocycliques*. En adoptant cette désignation, les combinaisons hétérocycliques doivent logiquement comprendre toute une série de composés exclusivement inorganiques². Nous n'étudierons évidemment dans cette série que les combinaisons « *organiques inorganiques* », c'est-à-dire celles dont les noyaux sont formés de l'enchaînement d'un ou plusieurs atomes de carbone avec d'autres éléments que le carbone; parmi ces derniers, les plus importants sont l'oxygène, le soufre et surtout l'azote. Dans certains cas, le sélénium peut remplacer le soufre. On connaît également un certain nombre de combinaisons dans lesquelles le phosphore participe à l'enchaînement des atomes de carbone; enfin l'iodure de diphenylène-iodonium (p. 592) fournit un exemple d'un noyau comprenant un atome d'iode trivalent³. En nous plaçant au

¹ L'azote principalement, à côté du carbone; les modifications allotropiques de certains éléments, l'ozone O_3 , le soufre S_8 etc... peuvent également être rangées dans le groupe des combinaisons isocycliques.

² V. Bischoff: *Handbuch der Stereochemie*, p. 644.

³ Les sels que fournissent les diacides, les acides sulfo-carboniques, les acides disulfoniques, les glycols, les phénols divalents etc., avec des métaux bi- ou polyvalents forment aussi les noyaux qui se ferment sur l'atome de métal.