

Zeitschrift: Mémoires de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles. Chimie
= Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Freiburg. Chemie

Herausgeber: Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles

Band: 4 (1919-1944)

Heft: 1: Synthèse de quelques dérivés de la parafuchsone

Artikel: Synthèse de quelques dérivés de la parafuchsone

Autor: Bistrzycki, A. / Demont, P.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-306869>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 30.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

SYNTHÈSE
DE
QUELQUES DÉRIVÉS
DE LA
PARAFUCHSONE

PAR

A. BISTRZYCKI ET P. DEMONT

(Communication du Laboratoire de chimie I. de l'Université de Fribourg
en Suisse).



FRIBOURG (SUISSE)
IMPRIMERIE FRAGNIÈRE FRÈRES

—
1919

INTRODUCTION

L'étude chimique des condensations des alcools aromatiques avec les phénols remonte à l'année 1875. En effet, à cette époque, Paternò et Filleti¹ réalisèrent, au moyen d'un mélange d'acides acétique et sulfurique concentrés, la condensation de l'alcool benzylique avec le phénol :

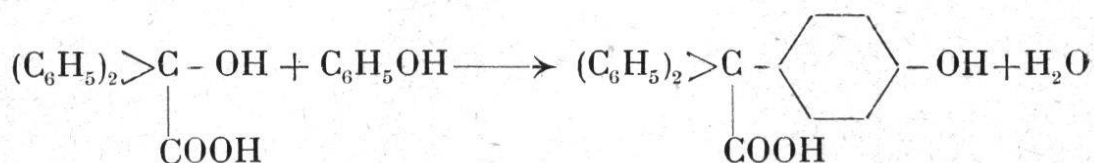


Cette réaction fut utilisée industriellement par son application à l'hydrol de Michler :



condensé avec des phénols, des naphthols et leurs dérivés carboxylés ou sulfonés². Mais l'étude systématique de cette réaction ne fut entreprise qu'à partir de 1902.

Bæyer et Villiger³, d'une part, condensèrent le triphénylcarbinol avec les phénols; Bistrzycki et Vlekke⁴, d'autre part, le benzhydrol avec les phénols. Une année auparavant, Bistrzycki et Nowakowski⁵ avaient condensé l'acide benzilique avec les phénols en solution benzénique au moyen du tétrachlorure d'étain fumant. La réaction, analogue aux précédentes, se formule ainsi :



et son produit n'est autre que l'acide 4-oxytriphénylacétique.

¹ Gazz. 17, 224 (1887).

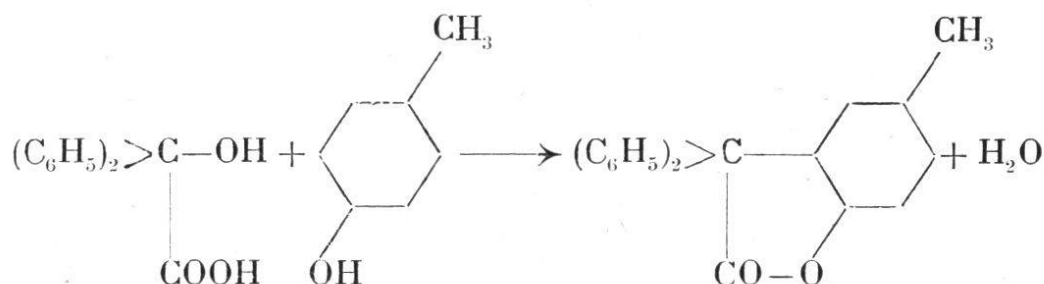
² D.R.P. 58483 et B. 24, 873 (1891).

³ B. 35, 3018 (1902).

⁴ B. 35, 3137 (1902).

⁵ B. 34, 3064 (1901).

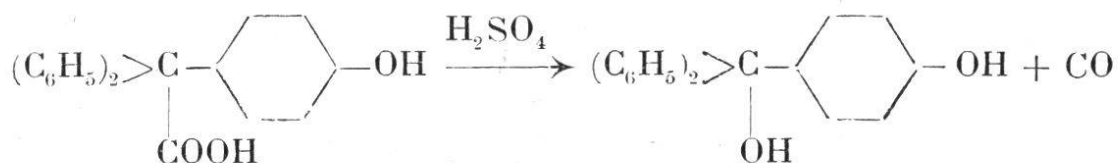
Si l'on utilise maintenant un phénol substitué en para, on obtient une lactone :



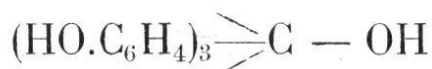
à savoir la lactone de l'acide 3-méthyl-6-oxytriphénylacétique.

L'acide 4-oxytriphénylacétique soumis à l'action de l'acide sulfurique à 93 % élimine de l'oxyde de carbone en se dissolvant avec une couleur tout d'abord jaune passant au rouge foncé. En coulant cette solution sulfurique dans une grande quantité d'eau, on provoque une hydrolyse avec mise en liberté de 4-oxytriphénylcarbinol et d'acide sulfurique. Le carbinol insoluble est séparé par filtration.

Cette réaction remarquable signalée par Bistrzycki et Nowakowski¹ a été étudiée par Bistrzycki et Herbst² et a reçu le nom de décarbonylation³; elle se constate chez tous les acides tertiaires et spécialement chez ceux résultant de la condensation de l'acide benzilique et de son homologue directement supérieur avec des phénols simples ou substitués, pour beaucoup d'entre eux, elle est même quantitative :



Le para-oxytriphénylcarbinol devait exciter un certain intérêt du fait qu'il est l'analogue le plus simple du tripara-oxytriphénylcarbinol :



inconnu jusqu'à présent et dont l'anhydride est l'aurine. Son

¹ Nowakowski, Thèse (Fribourg, Suisse). Page 21 (1901).

² B. 34, 3073 (1901).

³ Bistrzycki et Ryncki, Mémoires de la Société fribourgeoise des Sciences nat. Tome III (1913).

étude approfondie conduisit à un autre point de vue à des résultats très remarquables.

Pendant que Bistrzycki et Herbst faisaient des recherches sur cet oxycarbinol et ses homologues, Auwers et Schröter¹ en commençaient aussi dans le même domaine. Ces derniers montrèrent que le 4-oxytriphénylcarbinol jaune ou orange, fondant à 139°, découvert par Bistrzycki et Herbst, se transformait en une substance presque incolore fondant à 165° lorsqu'on le dissolvait dans une lessive alcaline et qu'on le précipitait ensuite par l'anhydride carbonique. Auwers et Schröter émettent sur le corps fondant à 139° l'opinion suivante : « dass möglicher Weise ein Hydrat des Oxytriphenylcarbinols vorliege », alors qu'ils regardent celui fondant à 165° comme le vrai paraoxytriphénylcarbinol.

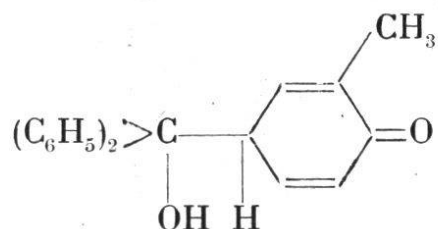
Bistrzycki et Herbst, qui avaient, pendant ce temps, continué leurs recherches sur les oxytriphénylcarbinols, répondirent aux notes de Auwers et Schröter par l'exposé d'un travail dans lequel ils maintenaient les résultats de leurs recherches sur la composition de cet oxycarbinol (Pt. de fus. 139°). Ils communiquèrent qu'ils avaient obtenu eux aussi une seconde forme du même carbinol, toutefois qu'ils ne l'avaient pas étudiée plus à fond attendu qu'ils s'étaient occupés avant tout des deux formes de son homologue directement supérieur : l'o-crésyldiphénylcarbinol.

L'acide o-crésyldiphénylacétique de Bistrzycki et Nowakowski² élimine de même de l'oxyde de carbone au contact de l'acide sulfurique concentré et donne un carbinol *jaune* se décomposant à 107°-108°. En dissolvant ce dernier dans la potasse normale et en le précipitant ensuite à froid par l'acide acétique dilué, on obtient un précipité qui après plusieurs cristallisations dans le benzène donne des aiguilles ou des prismes *complètement incolores* fondant à 148°-149° (sans mousser) et dont la composition est *identique* à celle de

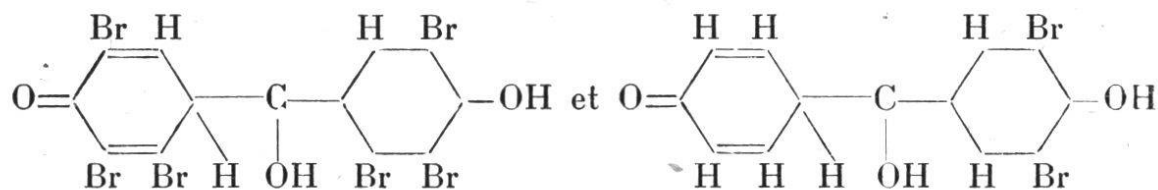
¹ B. 36, 3236 (1903).

² B. 34, 3072 (1901).

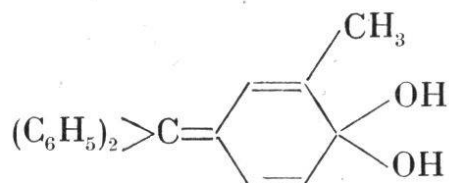
l'oxycarbinol se décomposant à 107°-108°. Ces deux auteurs appellent la forme jaune α et la forme incolore β et tiennent cette dernière pour la forme propre du carbinol. Bistrzycki et Herbst sont enclins à supposer que la constitution de la forme α est due à une combinaison quinonique :



et qu'on peut lui attribuer une formule analogue à celle que Zincke et Krügener¹ donnèrent à une des deux modifications du p.-dioxydiphénylcarbinol hexabromé et aussi du p.-dioxydiphénylcarbinol dibromé :



A la place de la formule quinonique précitée de la modification α , on aurait pu lui donner celle-ci :



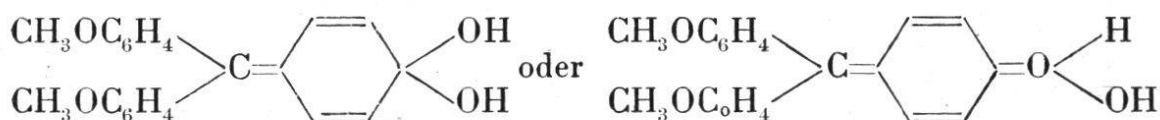
en considérant la combinaison comme ayant la forme ortho de la méthylparafuchsone et qui rappelle en cela les quinols. Mais c'est justement parce que les quinols sont incolores que Bistrzycki et Herbst ne l'admettent pas. D'autres auteurs proposèrent encore des formules pour les carbinols colorés : Franz Sachs et Thonet² formulent ainsi par exemple :



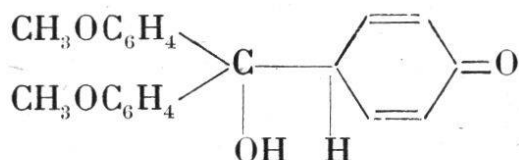
¹ J. pr. (N. F.) 58, 448 (1898).

² B. 37, 3330 (1904).

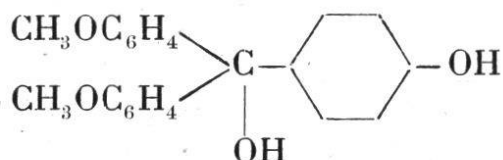
En étudiant la diméthylaurine, Herzig¹ en a préparé un hydrate rouge-orange dont il dit : « Es hat also die Verbindung ein Mol. Wasser aufgenommen und man könnte dabei an eine stärkere Bindungsart, etwa als Hydraten, denken. Ohne die Möglichkeiten erschöpfen zu wollen, möchte ich beispielsweise zwei anführen : »



Bistrzycki et v. Jablonski² qui se sont aussi occupés tout récemment du même hydrate orange de la diméthylaurine le formulent par contre de cette façon :



et croient qu'il provient, par transposition moléculaire du carbinol normal *incolore* :



Ces mêmes auteurs appellent la forme α maintenant le *pseudo oxycarbinol* et la forme β l'*oxycarbinol normal*.

Bistrzycki et Herbst indiquèrent les différences marquant de l'o-crésyldiphénylcarbinol dans le tableau suivant :

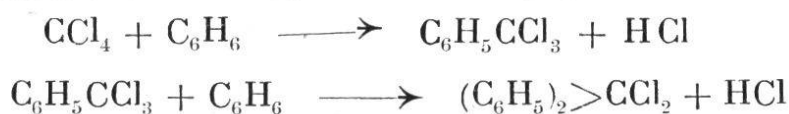
Forme α	Forme β
Pt. de fus. 108° (avec mousse) jaune	Pt. de fus. 148-149° (sans mousse) parfaitement incolore
élimine de l'eau dès 55°-60°	Ne perd pas de son poids à 100°.
A la temp. ord. ne se dissout que lentement (environ 2 heures) dans la potasse normale, par contre vite à chaud.	A la temp. ord. se dissout instantanément dans la potasse normale.

¹ M. 29, 655 (1908).

² v. Jablonski, Thèse (Fribourg, Suisse) 1918.

Alors que la forme β se prépare à partir de l' α par dissolution de cette dernière dans la potasse normale et précipitation ensuite par un acide faible (CO_2 principalement), la forme β se transforme en α par simple chauffage avec de l'acide acétique glacial et cristallisation après addition d'eau.

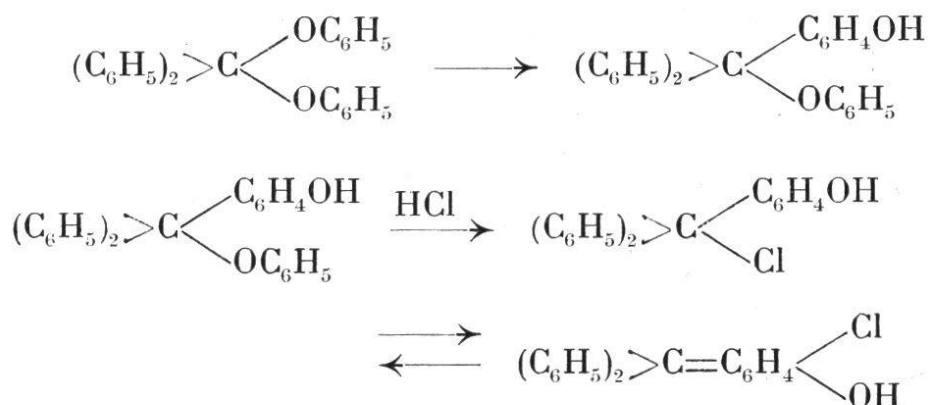
Gomberg et ses élèves ont confirmé dans leurs points essentiels pour un grand nombre de dérivés du p-oxytriphenylcarbinol les faits établis par Bistrzycki et Herbst sauf en ce qui concerne l'action de la potasse sur ces carbinols, dont ils ne font pas mention; mais ils se sont servis pour la préparation du p-oxytriphenylcarbinol d'une autre méthode partant du chlorure de benzophénone (plus exactement diphényldichlorométhane). Suivant les indications de Bøeseken, ces auteurs laissent agir un mélange de benzène et de tétrachlorure de carbone sur une suspension de chlorure d'aluminium dans du sulfure de carbone : après une digestion de 24 heures à la température ordinaire, ils obtiennent



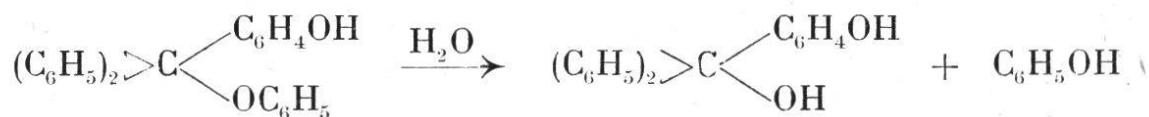
Le chlorure de benzophénone réagissant ensuite par étape sans adjonction de solvant ou de catalyseur sur un excès de phénol à la température ordinaire donne successivement du diphénoxydiphénylméthane :



qui, sous l'action de l'acide chlorhydrique, se transpose en éther phénolique du p-oxytriphenylcarbinol qui passe lui-même ensuite en chlorure correspondant :

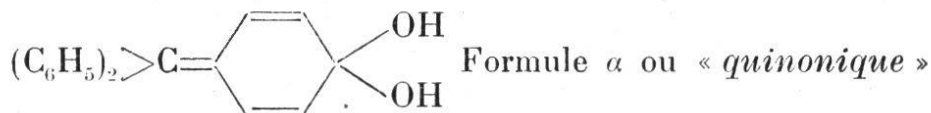


Soit l'éther phénique soit le chlorure donnent par hydrolyse le p.-oxytriphénylcarbinol :

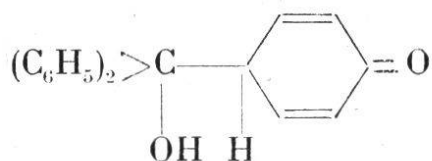


Cette série de réactions marche très bien avec la plupart des phénols, mais avec l'o.-nitrophénol une addition de chlorure d'aluminium est nécessaire.

Gomberg¹ considère les oxycarbinols colorés comme possédant la forme ortho des parafuchsones et les écrit ainsi :



de plus, il appelle la forme incolore β « benzénoïde » en opposition avec la forme α colorée dite « quinonique ». Et le fait que cette dernière forme perd plus facilement de l'eau entre 70° et 100° que la forme benzénoïde lui sert particulièrement de point d'appui pour sa constitution. Mais cette élimination d'eau qui conduit à la fuchsone se traduit tout aussi bien par la formule de Bistrzycki et Herbst :



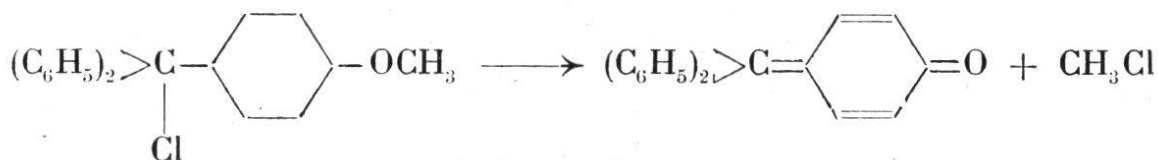
C'est en collaboration avec van Stone que Gomberg a étudié d'une façon très approfondie les formes tautomères de beaucoup d'oxycarbinols qui possèdent en situation ortho par rapport à l'hydroxyle phénolique 2 substituants X et Y où X = OCH₃, Br, Cl et où Y = H, Br, Cl.

Tous ces carbinols se transforment en fuchsones par anhydrisation.

Bistrzycki et Herbst les premiers préparèrent la para-

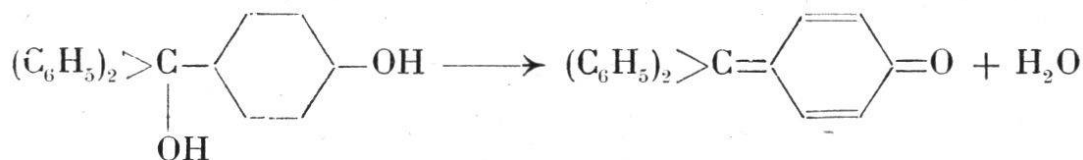
¹ Am. Soc. 38, 1583. (1916).

fuchsone, non pas par anhydrisation directe du carbinol, mais bien par élimination de chlorure de méthyle, du p-méthoxy-triphénylchlorométhane :



qu'ils avaient obtenu indirectement à partir de l'oxycarbinol.

Peu après Bæyer et Villiger ainsi que Auwers et Schröter préparèrent la para-fuchsone par anhydrisation directe :



La préparation des fuchsones à partir de leurs carbinols n'est pas toujours très aisée. Quelques unes additionnent à nouveau très facilement de l'eau ce qui donne lieu à des mélanges avec leurs carbinols dont il est impossible souvent de les séparer ensuite. Deux substituants en ortho par rapport à l'hydroxyle phénolique favorisent dans la plupart des cas la stabilité des fuchsones et leur isolement.

Dans la première partie de ce travail qui était commencé lors de l'apparition de la communication de Gomberg et van Stone, nous nous sommes proposés d'étudier l'influence du groupement NO_2 , situé en ortho par rapport à l'hydroxyle phénolique, seul ou en compagnie d'autres, sur la capacité de formation des modifications tautomères des oxycarbinols nitrés et éventuellement sur leur stabilité. De plus, nous avons envisagé surtout la préparation des fuchsones nitrées. Le même but est poursuivi dans la seconde partie, mais avec un dérivé méthylé et carboxylé en ortho par rapport à ce même hydroxyle.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les produits de départ

L'acide benzilique a été préparé, d'après les indications de H. v. Liebig¹, à partir du benzile.

Les acides 4-oxytriphénylacétique, 4-méthoxytriphénylacétique et o.-crésyldiphénylacétique ont été préparés en condensant, en milieu acétique glacial au moyen d'acide sulfurique à 93 %, l'acide benzilique avec les phénols correspondants : phénol, anisol et o.-crésol. Ce genre de condensation, préconisé par Paul Keim² et employé avec succès par Fries et Kohlhaas³ dans la condensation de l'acide benzilique avec la résorcine, fut utilisé par Rostworowski⁴ pour remplacer la méthode au tétrachlorure d'étain fumant en solution benzénique (page 1).

Nous nous sommes servis des indications de Rostworowski en les modifiant toutefois sensiblement : ce qui nous a valu un gain de temps considérable dans la préparation de ces trois acides avec de très bons rendements, et des produits de condensation de premier jet tout à fait purs.

Nous avons procédé comme suit : On broye intimement dans un mortier de porcelaine 22 g. 8 d'acide benzilique représentant une molécule de cet acide avec l'équivalent d'une molécule d'un des trois phénols cités plus haut. Le mélange mis dans un verre avec 20 cm³ d'acide acétique cristallisable, est, tout en étant remué avec une baguette de verre, additionné

¹ B. 41, 1644 (1908).

² Giessener Dissertation, Verlag von R. Trenkel, Berlin (1909). Pages 8 12.

³ Kohlhaas, Dissertation, Marburg (1905).

⁴ Graf. Rostworowski, Thèse, Fribourg (Suisse), (1911), pages 22-23.

goutte à goutte de 10 cm³ d'acide sulfurique à 93 %. La masse semi fluide s'échauffe sensiblement, ce qui favorise la réaction. Après un brassage rapide, on obtient, au bout de 10 minutes une pâte presque dure, qu'il devient impossible de la travailler davantage. Un repos d'une demi-heure achève la réaction. On triture alors dans un mortier la masse formée avec 200 cm³ d'eau, la filtre, lave jusqu'à disparition de toute acidité et cristallise le résidu dans un solvant approprié.

L'acide 4-oxytriphénylacétique cristallise dans l'alcool éthylique à 50 % en feuillets blancs fondant en se décomposant à 214°, avec un rendement de 90 %. Il est en tous points identique à l'acide de Bistrzycki et Nowakowski ¹.

L'acide 4-méthoxytriphénylacétique cristallise dans l'acide acétique à 50 % en aiguilles incolores fondant à 194° avec 90 % de rendement comme celui de Bistrzycki et Rostworowski ².

L'acide o.-crésyldiphénylacétique cristallise aussi dans l'acide acétique à 50 % en tablettes presque incolores fondant à 190° et présente le même rendement que les précédents, faits constatés déjà par Bistrzycki et Nowakowski ³.

L'acide 3-chloro-4-oxytriphénylacétique provenait d'une préparation de Borzuchowski ⁴, obtenu en condensant l'acide benzilique avec l'o.-chlorophénol. Pt. de fus. 189°.

Le *phénol*, l'*anisol*, l'*o.-crésol* et l'*acide o.-crésotique* furent fournis par la maison C. A. F. Kahlbaum de Berlin.

N. B. — Le dosage du carbone et de l'hydrogène a été fait par la méthode de Liebig dans un tube fermé contenant de l'oxyde de cuivre. La substance a été comburée directement dans une nacelle de platine, sauf pour les fuchsones nitrées, ou elle a été mêlée à de la poudre de chromate de plomb (2 parties) et d'oxyde de cuivre (1 partie).

¹ B. 34, 3064 (1901).

² Rostworowski, Thèse, Fribourg (Suisse), Pages 20-23 (1911).

³ B. 34, 3072 (1901).

⁴ Borzuchowski, Thèse, Fribourg (Suisse). 1911.

L'azote a été dosé d'après la méthode de Dumas et les halogènes d'après celle de Carius.

Les points de fusion des substances indiqués dans ce travail ont été pris dans des petits tubes trempant dans un bain d'acide sulfurique concentré dont la température était indiquée par un thermomètre contrôlé, et ils sont donnés sans aucune correction.

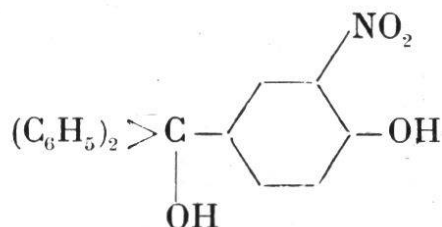
La solubilité indiquée des différents corps par rapport à un solvant quelconque est basée sur le tableau suivant :

Soluble dans moins de 5 poids de solvant = très soluble					
»	»	6 à 10	»	»	= assez facilement soluble
»	»	11 à 20	»	»	= moyennement soluble
»	»	21 à 35	»	»	= assez peu soluble
»	»	35 à 70	»	»	= peu soluble
»	»	70 à 150	»	»	= très peu soluble
»	»	plus de 150	»	»	= presque pas soluble.

I^{re} PARTIE

Nitration des carbinols oxytriaryliques simples et substitués

3-nitro-4-oxytriphénylcarbinol,



Dans un verre de 200 cm³ de capacité, on met 6 g. d'acide 4-oxytriphénylacétique (1 mol.) finement pulvérisé et l'on y ajoute en remuant avec un bâton de verre, d'abord 20 cm³ d'acide sulfurique à 93 %. La décarbonylation commence aussitôt (page 2).

Le dégagement d'oxyde de carbone se produit en donnant une mousse abondante. La liqueur tout d'abord jaune-orange vire petit à petit au rouge foncé. Une fois cette première mousse tombée, on ajoute encore 30 cm³ du même acide sulfurique et l'on continue à remuer la liqueur jusqu'à ce qu'aucune bulle de gaz n'apparaisse plus à sa surface. La décarbonylation est complète au bout d'une heure. Sans qu'il soit nécessaire de l'isoler de sa solution sulfurique, le produit de décarbonylation est nitré directement de la façon suivante : On laisse tomber dans la liqueur remuée, par petites portions, 2 g. 3 de nitrate de potassium sec et pulvérisé (quantité légèrement supérieure à 1 mol.). La réaction dégage un peu de chaleur qui favorise la nitration. La liqueur prend vers la fin de l'opération une teinte rouge-brune très foncée. Un repos de deux heures de cette liqueur achève la nitration. On coule en un mince filet la solution dans 2 litres d'eau

froide que l'on agite. Le carbinol nitré précipite. Le produit jaune-clair rassemblé au bout d'un moment à la surface de l'eau est filtré, lavé et mis à sécher sur de la porcelaine poreuse. Il pesait sec 6 g. 5 représentant ainsi un rendement quasi quantitatif.

La cristallisation de ce carbinol ne s'opérant bien qu'après purification, nous l'avons à cet effet transformé en son sel sodique. La quantité de produit brut du nitro-carbinol obtenue plus haut est dissoute dans 150 cm³ de carbonate de sodium (solution saturée à froid). On chauffe au bain marie à 60° pour activer la dissolution, et filtre dans un cristalliseur la liqueur alcaline rouge. Au bout de 24 heures, on trouve le sel sodique cristallisé en prismes microscopiques jaunes-oranges, formant croûte au fond du cristalliseur. On décante la liqueur-mère et essore les cristaux sur un filtre à trompe ; un séchage à l'air libre suffit ensuite.

Le sel sodique décomposé à l'ébullition par de l'acide acétique à 10 %, laisse comme résidu le carbinol purifié. Ce dernier décanté de la solution acétique est redissous dans un mélange de 5 parties d'acide acétique à 50 % et de 1 partie d'alcool éthylique à 90 %. Cette solution laisse déposer au bout de quelque temps le nitro-carbinol en cristaux groupés en touffes qui sont des aiguilles jaunes pâles fondant à 97°-98°, et qui se dissolvent facilement à froid dans l'acétone, à chaud dans l'acide acétique glacial, l'alcool éthylique et le benzène, mais assez peu dans la ligroïne bouillante ; dans l'éther de pétrole, elles sont insolubles. La solution de carbonate de sodium dissout à froid le nitro carbinol en prenant une teinte jaune-orange à nuance verdâtre, l'acide sulfurique concentré de même en se colorant en jaune-vert.

L'analyse de la substance desséchée dans le vide sur de la chaux sodée a donné les résultats suivants :

- I. 0 g. 1786 de substance ont donné
0 g. 4636 de CO₂ et
0 g. 0786 de H₂O.

II. 0 g. 2262 de substance ont donné
9 cm³ 4 d'azote humide à
14° et 706 mm. de pression.

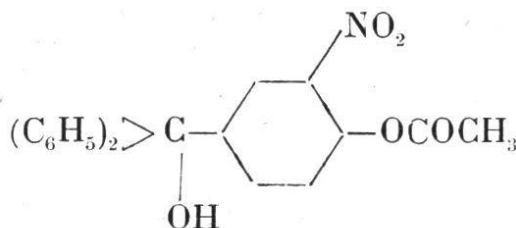
Trouvé :	Calculé pour C ₁₉ H ₁₅ O ₄ N :
C 70,82 %	71,03 %
H 4,92 %	4,71 %
N 4,53 %	4,36 %

Par l'analyse et par son point de fusion, notre oxycarbinol nitré se montre identique à celui obtenu par Gomberg et van Stone ¹ en condensant d'après la méthode de Friedel et Crafts le chlorure de benzophénone avec l'orthonitrophénol : Nous en concluons donc que le groupe NO₂ est entré dans la molécule en situation ortho par rapport à l'hydroxyle phénolique.

Les recherches pour l'obtention d'une forme tautomère de ce carbinol caractérisée par un point de fusion différent de celui mentionné plus haut, n'ont abouti à rien. Le carbinol précipité de son sel sodique en solution aqueuse par le gaz carbonique et séché a montré soit tel soit cristallisé dans le benzène le même point de fusion 97°-98°. De même en traitant le carbinol à l'ébullition par l'acide acétique glacial, par addition d'eau chaude il a cristallisé en aiguilles fondant aussi à 97°-98°.

Dans le but de caractériser plus complètement notre oxycarbinol nitré, nous l'avons acétylé et benzoylé en partant de son sel sodique.

3-nitro-4-acétoxytriphénylcarbinol,



Dans un ballon rond muni d'un tube réfrigérant, on

¹ Amer. Soc. 38, 1604 (1916) et C. 1916 II B, 1019.

chauffe ensemble pendant 5 minutes 3 g. du sel sodique mentionné précédemment avec 10 cm³ d'anhydride acétique. On verse le mélange dans 1 litre d'eau froide et laisse reposer une nuit. La masse durcie au sein de l'eau est filtrée et lavée. Dissoute à l'ébullition dans l'acide acétique à 50 0/0, cette masse cristallise en prismes microscopiques incolores réunis en touffes très serrées fondant à 126 1/2° - 127 1/2° après ramollissement préalable à 125°. Le produit acétylé se dissout facilement à chaud dans l'acide acétique glacial, le benzène, le chloroforme et l'alcool éthylique, mais pas du tout ni dans la ligroïne ni dans l'éther de pétrole.

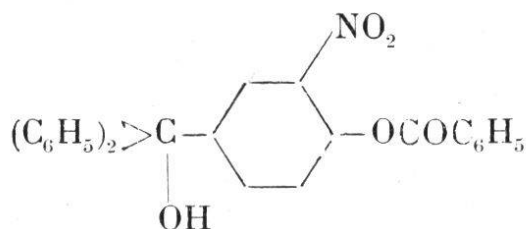
La substance desséchée dans le vide sur la chaux sodée a fourni à l'analyse les résultats qui suivent :

I. 0 g. 1734 de substance ont donné
0 g. 4402 de CO₂ et
0 g. 0733 de H₂O.

II. 0 g. 1883 de substance ont donné
7 cm³ d'azote humide à
11° et 702 mm. de pression.

Trouvé :	Calculé pour C ₂₁ H ₁₇ O ₅ N :
C 69,25 0/0	69,38 0/0
H 4,73 0/0	4,72 0/0
N 4,07 0/0	3,85 0/0

3-nitro-4-benzoxytriphénylcarbinol,



La benzylation a été exécutée selon la méthode de Schotten et Baumann ¹.

¹ B. 17, 2545 (1884); 19, 3218 (1886); 21, 2744 (1888); 23, 2962 (1890); etc.

On traite 2 g. de sel sodique (1 mol.) dissous dans 20 cm³ de soude caustique à 10 % (5 mol.) par 5 cm³ de chlorure de benzoyle (8 mol.) ajoutés goutte à goutte. On agite vigoureusement le ballon où l'on conduit la réaction après chaque adjonction de réactif. Le mélange s'échauffe et pour empêcher la température de dépasser 45°, on refroidit convenablement sous un jet d'eau.

Le produit benzoylé précipite en grumeaux et dès que l'odeur du chlorure de benzoyle a disparu, on filtre, lave et sèche sur de la porcelaine poreuse. Cristallisé dans le benzène + ligroïne ou + éther de pétrole, il se présente sous forme de tablettes rhomboïdales microscopiques et incolores fondant à 137°-139°. Il est très soluble à froid dans l'acétone, à l'ébullition dans le benzène, le chloroforme et l'alcool éthylique, très peu dans la ligroïne, et est insoluble dans l'éther de pétrole.

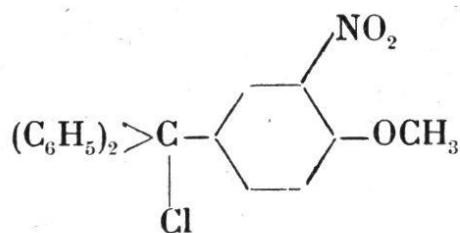
Le produit benzoylé séché dans le vide sur de la chaux sodée a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. 0 g. 1620 de substance ont donné
 0 g. 4340 de CO₂ et
 0 g. 0696 de H₂O.

II. 0 g. 2352 de substance ont donné
 7 cm³ 8 d'azote humide à
 15° et 704 mm. de pression.

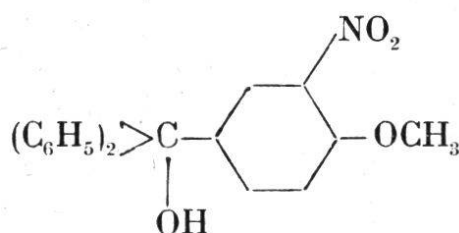
Trouvé :	Calculé pour C ₂₆ H ₁₉ O ₅ N :
C 73,08 %	73,39 %
H 4,81 %	4,50 %
N 3,59 %	3,29 %

Nous possédons deux méthodes pour transformer l'oxy-carbinol nitré décrit plus haut en dérivé quinonique correspondant : On peut tout d'abord éliminer de l'eau du carbinol en le chauffant à 180° ou bien le transformer en chlorure de son éther méthylique



et ensuite éliminer du chlorure de méthyle dans les mêmes conditions. Nous avons essayé la première méthode comme étant la plus simple, mais, bien qu'ayant atteint notre but ainsi, nous avons préféré nous en tenir à la seconde.

3-nitro-4-méthoxytriphénylcarbinol,



On soumet à la décarbonylation par 50 cm³ d'acide sulfurique à 93 ° 6 g. 4 d'acide 4-méthoxytriphénylacétique (1 mol.) et l'on nitre le carbinol en solution avec 2 g. 3 de nitrate de potassium sec et pulvérisé (1 mol.). L'opération est identique à celle décrite à la page 12. La solution sulfurique coulée dans l'eau froide abandonne le carbinol nitré, qui filtré, lavé et séché sur de la porcelaine poreuse pesait 7 g. Celui-ci cristallise dans l'éther ou le chloroforme après addition d'éther de pétrole en petits losanges incolores et microscopiques fondant à 117°-119° après ramollissement préalable à 115°. Il est très soluble à froid dans le chloroforme, à l'ébullition dans le benzène, l'alcool éthylique et l'acide acétique glacial, il l'est encore assez dans l'éther, mais très peu dans la ligroïne. Sa solution sulfurique est brune-orange à reflets verts.

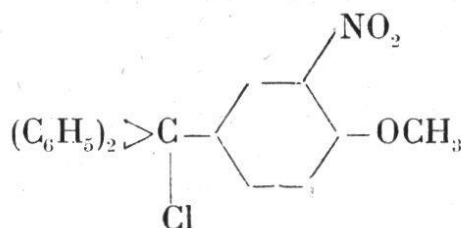
Après avoir séché la substance dans le vide sur du chlorure de calcium, nous en avons obtenu les résultats analytiques suivants :

- I. 0 g. 1822 de substance ont donné
- 0 g. 4770 de CO₂ et
- 0 g. 0868 de H₂O.

II. 0 g. 2696 de substance ont donné
11 cm³ d'azote humide à
11° et 702 mm. de pression.

Trouvé :	Calculé pour C ₂₀ H ₁₇ O ₄ N :
C 71,42 %	71,62 %
H 5,33 %	5,11 %
N 4,47 %	4,18 %

3-nitro-4-méthoxytriphénylchlorométhane,



L'échange de l'hydroxyle alcoolique tertiaire dans le carbinol précédent contre du chlore s'effectue au moyen du gaz chlorhydrique sec.

On dissout 5 g. de méthoxycarbinol nitré dans 50 cm³ d'éther anhydre et l'on fait barboter dans cette solution du gaz chlorhydrique soigneusement desséché jusqu'à saturation complète. Le vase où l'on opère est muni d'un réfrigérant à reflux alimenté avec de l'eau glacée.

Dès que le gaz chlorhydrique n'est plus visiblement absorbé par la solution étherée, on la verse dans un cristalliseur que l'on porte sous la cloche à faire le vide. Le résidu cristallin de l'évaporation est repris dans très peu d'éther anhydre et additionné goutte à goutte d'éther de pétrole : de beaux agrégats cristallins colorés par quelques impuretés s'en séparent. Une recristallisation dans la ligroïne fournit des prismes microscopiques incolores, à formes tabulaires parfois, fondant à 88°-89°.

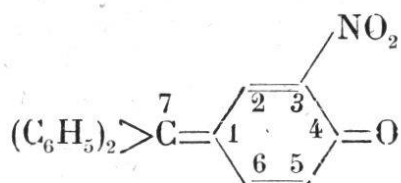
Le chlorométhane préparé se dissout bien dans le benzène et l'éther, peu dans la ligroïne. L'acide acétique le dissout à froid sans coloration, par contre après addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique fumant et léger chauffage de la solution, celle-ci passe au jaune-vert.

Un peu hygroscopique par sa nature, cette substance desséchée dans le vide sur du chlorure de calcium nous a donné les résultats suivants :

- I. 0 g. 1684 de substance ont donné
0 g. 4182 de CO₂ et
0 g. 0726 de H₂O.
- II. 0 g. 2088 de substance ont donné
8 cm³ d'azote humide à
17° et 710 mm. de pression.
- III. 0 g. 1787 de substance ont donné
0 g. 0710 de AgCl.

Trouvé :	Calculé pour C ₂₀ H ₁₆ O ₃ NCl :
C 67,75 %	67,92 %
H 4,82 %	4,56 %
N 4,15 %	3,96 %
Cl 9,83 %	10,03 %

7.7-diphényl-3-nitroquinométhane¹ ou 3-nitro-4-fuchsone²,



Dans un tube à essai, on introduit une certaine quantité exactement pesée de 3-nitro-4-méthoxytriphenylchorométhane. Le tube à essai avec la substance est taré et placé ensuite dans un bain d'acide sulfurique concentré ou de glycérine. On élève petit à petit la température du bain à 170°. A cette température, le dégagement de chlorure de méthyle se manifeste au sein de la masse en fusion par l'apparition de bulles gazeuses, qui viennent crever à sa surface. On continue de chauffer jusqu'à 180°, température que l'on maintient durant 3 heures environ. Le dégagement gazeux, au commencement

¹ Nomenclature selon Bistrzycki et Herbst, B. 36, 2336 (1903); 45, 1436 (1912).

² Nomenclature selon Baeyer et Villiger, B. 37, 2856 (1904).

très visible, se ralentit jusqu'à devenir imperceptible à la fin de la troisième heure. De plus, le corps fondu a passé à ce moment là à un brun foncé presque noir, de brun clair qu'il était au commencement du dégagement. On laisse refroidir le tout et lave ensuite extérieurement le tube que l'on sèche à l'étuve à 105° avant de le peser.

1 gr. 8540 de substance ont éliminé
0 gr. 2612 de chlorure de méthyle.

Trouvé :	Calculé pour $C_{20}H_{16}O_3NCl-CH_3Cl$:
CH_3Cl 14,08 %	14,27 %

La fuchsone préparée de cette façon quantitativement formait au fond du tube à essai un petit culot solide que nous avons extrait en cassant le tube tout autour de lui et débarrassé de toutes les particules de verre. Broyée finement dans un mortier d'agate, la fuchsone nous a fourni une poudre à reflets métalliques bruns foncés, se dissolvant très facilement dans le benzène, le chloroforme, l'alcool éthylique, et le benzoate d'éthyle, mais pas dans la ligroïne et l'éther de pétrole. Elle fond à partir de 100°.

Malheureusement nous n'avons pu obtenir cette fuchsone à l'état cristallisé. Les résultats analytiques suivants sont ceux de la combustion du produit brut desséché dans le vide sur du chlorure de calcium ; ils nous ont, malgré cela, permis de conclure à la formule supposée :

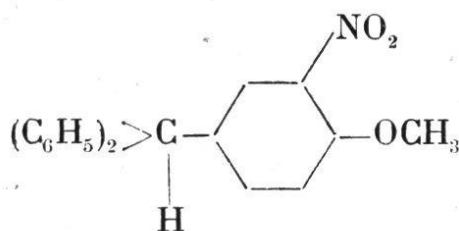
I. 0 g. 1812 de substance ont donné
0 g. 4989 de CO_2 et
0 g. 0812 de H_2O .

II. 0 g. 1970 de substance ont donné
8 cm³ 5 d'azote humide à
19° et 711 mm. de pression.

Trouvé :	Calculé pour $C_{19}H_{13}O_3N$:
C 75,11 %	75,25 %
H 5,02 %	4,96 %
N 4,62 %	4,64 %

La fuchsone se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré en lui communiquant une couleur jaune-brune tirant légèrement sur l'orange avec des nuances verdâtres. Sa solution dans la potasse alcoolique diluée, après ébullition prolongée, est jaune-orange.

3-nitro-4-méthoxytriphénylméthane,



La réduction de l'oxhydrile alcoolique tertiaire dans les séries du xanthène, du diphenyl- et du triphénylméthane a fait l'objet d'un grand nombre de recherches scientifiques. En rassemblant les méthodes de réduction avec leurs modifications plus ou moins considérables, nous pouvons les ramener à cinq principales. Tout d'abord, citons la réduction du xanthidrol en xanthène par la méthode de Fosse¹ qui consiste à verser une solution bromhydrique de xanthidrol dans de l'alcool bouillant avec formation de xanthène et d'acétaldéhyde. D'autre part la réduction du triphénylcarbinol en triphénylméthane s'effectue en traitant le premier à l'ébullition dans l'acide acétique glacial par de la rognure de zinc selon Herzig et Wengraf² ou bien en le cuisant simplement avec de l'acide acétique glacial saturé de gaz iodhydrique selon Tschitschibabin³. Schmidlin et Garcia Banus⁴ utilisent à cette même intention l'alcool éthylique et l'acide sulfurique concentré, et Guyot⁵ et Kovache⁶ l'acide formique cristallisable seul ou additionné de formiate de sodium sec. Comme cette dernière méthode de réduction est spécifique pour les dérivés

¹ C. R. t. 123, 880 (1901).

² M. 22, 613 (1902). B. 37, 2107 (1904).

³ B. 44, 441 (1911).

⁴ B. 45, 3188-3192 (1912).

⁵ C. R. t. 154, 121 (1912) et t. 155, 838 (1912).

⁶ Ann. chim. série IX, t. X, p. 184, (1918).

du triphénylcarbinol et que la réduction n'agit que sur l'oxhydrile alcoolique tertiaire à l'exclusion de tout autre groupement de la molécule, nous l'avons employée avec succès dans la préparation de nos méthanes nitrés à partir des carbinols correspondants.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et chauffé au bain de sable, on place 2 g. du nitrocarbinol (préparé page 17) avec 30 cm³ d'acide formique cristallisable et 8 g. de formiate de sodium anhydre. Après 5 quarts d'heure d'ébullition, on verse le liquide formique dans un litre d'eau. Le méthane s'en sépare par précipitation. Filtré et dissous dans de l'acide acétique à 50 %, il cristallise par addition d'eau chaude en belles aiguilles microscopiques jaunes pâles fondant à 121°-122°.

Ce méthane se dissout très facilement à froid dans le benzène, le chloroforme et l'acide acétique glacial, assez bien dans la ligroïne à l'ébullition mais presque pas dans l'éther de pétrole. L'acide sulfurique concentré le dissout à chaud en virant au jaune-brun, mais il ne s'en sépare plus par addition d'une grande quantité d'eau : preuve que la transformation du carbinol en méthane a été complète et que la couleur prise par l'acide n'est pas due à un phénomène d'halochromie mais à une vraie sulfonation.

L'analyse du méthane nitré desséché dans le vide sur de la chaux sodée nous prouve bien par les résultats que le groupe NO₂ n'a subi aucune altération.

I. 0 g. 1822 de substance ont donné
0 g. 5010 de CO₂ et
0 g. 0894 de H₂O.

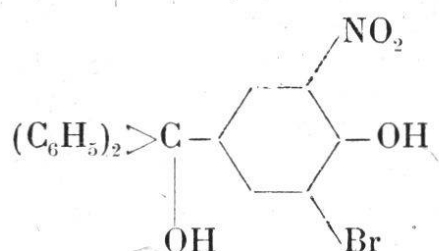
II. 0 g. 1933 de substance ont donné
8 cm³ d'azote humide à
14° et 705 mm. de pression.

Trouvé :
C 75,02 %
H 5,49 %
N 4,50 %

Calculé pour C₂₀H₁₇O₃N :
75,19 %
5,37 %
4,38 %

Nous avons déjà dit qu'il nous avait été impossible de cristalliser la simple fuchsone nitrée. C'est pourquoi nous avons cherché par l'intermédiaire de son carbinol à la transformer en un dérivé bromé afin d'augmenter sa faculté de cristalliser; d'autant plus que l'introduction d'un second groupement en position ortho augmente dans la fuchsone non seulement la faculté de cristalliser, mais encore celle de se former à partir du carbinol correspondant.

3-nitro-4-oxy-5-bromotriphénylcarbinol,



Dans un petit ballon rond muni, par jointure rodée, d'un réfrigérant à reflux et placé sur un bain de sable, on met 3 g. 2 de 3-nitro-4-oxytri-phénylcarbinol (1 mol.) avec 20 cm³ d'acide acétique glacial et 2 g. 4 de brome (1 1/2 mol.). On chauffe à ébullition tranquille pendant 3 heures.

Le liquide encore chaud est versé dans 1 litre d'eau froide. Le produit bromé s'en sépare en masse gluante noire, devenant dure après 24 heures de repos. Une première cristallisation de cette masse dans l'acide acétique à 50 % nous a fourni un produit jaune assez bien cristallisé qui, séché, représentait en poids un rendement de 60 % seulement. Une seconde cristallisation dans le benzène + ligroïne nous a fourni des prismes microscopiques jaunes-pâles fondant à 122°-123°.

Le produit bromé est très soluble à l'ébullition dans le benzène, le chloroforme et l'alcool éthylique, peu dans la ligroïne et insoluble dans l'éther de pétrole. La lessive de potasse le dissout à froid après agitation et laisse au bout de quelques temps déposer son sel en tablettes oranges. L'acide sulfurique concentré le dissout aussi à froid et prend une couleur brune orange à nuance verdâtre.

Les deux dosages de brome et d'azote dans la substance desséchée dans le vide sur de la chaux sodée, ont suffi à confirmer la formule de ce carbinol :

I. 0 g. 1244 de substance ont donné

0 g. 0586 de AgBr.

II. 0 g. 2227 de substance ont donné

7 cm.³ 4 d'azote humide à

18° et 710 mm de pression.

Trouvé :

Calculé pour $C_{19}H_{14}O_4NBr$:

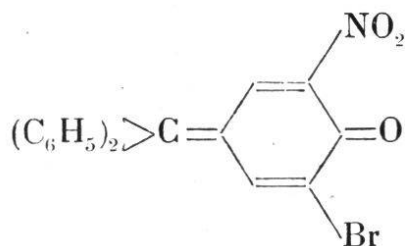
Br 20,05 %

19,98 %

N 3,58 %

3,50 %

7.7-diphényl-3-nitro-5-bromoquinométhane,



L'anhydrisation du carbinol précédent se produit régulièrement par simple chauffage vers 180°-200°. Un tube à essai contenant 2 g. du carbinol est chauffé au bain d'acide sulfurique. La vapeur d'eau se dégage de la masse fondue sous forme de bulles. La masse tendant à se solidifier, on élève la température successivement à 200°, 210° et 220°. Un chauffage final de 1 heure à 220° achève l'anhydrisation.

Après refroidissement, on casse le tube pour en extraire le culot de matière que l'on broie dans un mortier. La nitro-bromofuchsone dissoute à chaud dans le benzoate d'éthyle additionné soigneusement de tétrachlorure de carbone bouillant cristallise sous forme de prismes plats microscopiques de couleur jaune-brune, assemblés en aggrégats et fondant à 270°. La cristallisation de la fuchsone réussit aussi dans le toluène et donne les mêmes résultats.

Cette substance se dissout bien dans le benzoate d'éthyle, peu dans le toluène bouillant, l'acide acétique glacial et le chloroforme, mais presque pas dans le tétrachlorure de carbone.

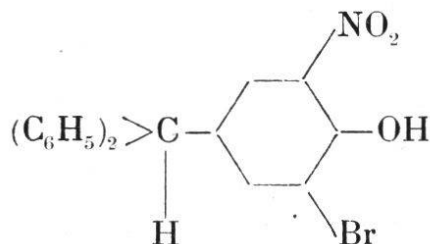
Les dosages de brome et d'azote ont été effectués avec le produit brut, alors que ceux de carbone et d'hydrogène l'ont été avec le produit cristallisé, soumis tous deux à la dessiccation dans le vide sur le chlorure de calcium. Les résultats d'analyse sont les suivants :

- I. 0 g. 1726 de substance ont donné
0 g. 3766 de CO₂ et
0 g. 0502 de H₂O.
- II. 0 g. 1948 de substance ont donné
6 cm.³ 8 d'azote humide à
18° et 715 mm. de pression
- III. 0 g. 1644 de substance ont donné
0 g. 0808 de AgBr.

Trouvé :	Calculé pour C ₁₉ H ₁₂ O ₃ NBr :
C 59,53 %	59,70 %
H 3,25 %	3,17 %
N 3,79 %	3,66 %
Br 20,92 %	20,91 %

La potasse alcoolique dissout la nitrobromofuchsone en prenant une couleur jaune-thé, l'acide sulfurique concentré en devenant jaune-brun avec des nuances verdâtres.

3-nitro-4-oxy-5-bromotriphénylméthane,



On réduit le 3-nitro-4-oxy-5-bromotriphénylcarbinol dans les mêmes conditions et avec les mêmes quantités d'acide formique cristallisable et de formiate que nous avons indiquées page 22. Partis de 2 g. de carbinol, nous avons à peu près obtenu le rendement théorique en méthane cristallisé dans l'acide acétique à 50 %. Cristallisé une seconde fois, dans la ligroïne, le nitro-méthane bromé se présente sous forme de longs prismes microscopiques jaunes fondant à 116-118°.

Il se dissout bien dans le benzène, le chloroforme et l'acide acétique glacial, assez bien dans la ligroïne, mais presque pas dans l'éther de pétrole.

Desséché dans le vide sur du chlorure de calcium, ce méthane a donné à l'analyse les résultats suivants :

0 g. 1952 de substance ont donné

0 g. 4236 de CO_2 et

0 g. 0666 de H_2O .

Trouvé :

C 59,10 %

H 3,82

Calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NBr}$:

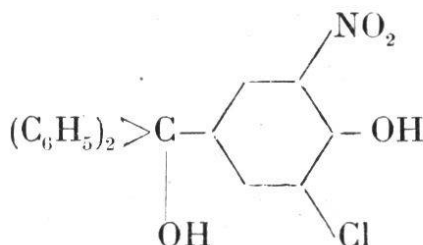
59,38 %

3,67 %

Ces deux dosages de carbone et d'hydrogène nous ont permis d'adopter la formule précédente. Quant à la manière de se comporter du nitrobromométhane vis-à-vis de l'acide sulfurique concentré, elle est la même que celle du 3-nitro-4-méthoxytriphénilméthane (page 22).

Par ce qui précède, nous avons vu que la bromuration de l'oxycarbinol nitré était facilement réalisable. Il était donc d'un certain intérêt pour nous d'examiner de quelle façon maintenant un dérivé halogéné ou un dérivé méthylé, etc. de l'oxytriphénilcarbinol se comporterait à la nitration. Aussi, dans la suite nous sommes nous proposés de nitrer les dérivés chloré et méthylé dans le noyau du para-oxytriphénilcarbinol

3-nitro-4-oxy-5-chlorotriphénylcarbinol,



En soumettant à la décarbonylation (page 12) 6 g. 8 d'acide 4-oxy-5-chlorotriphénylacétique (1 mol.) par 50 cm³ d'acide sulfurique à 93 %, on obtient, après élimination totale d'oxyde de carbone une solution rouge foncée que l'on nitre comme précédemment avec 2 g. 3 de nitrate de potassium

sec (1 mol.). La solution sulfurique coulée dans 2 litres d'eau froide, précipite le chlorocarbinol nitré qui filtré, lavé et séché pesait 7 g. 3.

Après une première cristallisation dans l'acide acétique à 50 % pour le purifier, ce carbinol cristallise dans le benzène + éther de pétrole en aiguilles prismatiques microscopiques jaunes fondant à 114°-116° en passant au brun.

Il est soluble facilement à froid dans l'acétone, à chaud dans le benzène, l'alcool éthylique, l'acide acétique glacial et le chloroforme, assez peu dans la ligroïne, mais pas dans l'éther de pétrole.

Sa solution dans la potasse diluée est jaune-orange et laisse après quelques temps déposer son sel en aiguilles feu-trées de couleur orange. L'acide sulfurique concentré dissout ce carbinol en prenant une teinte orange à nuance verdâtre.

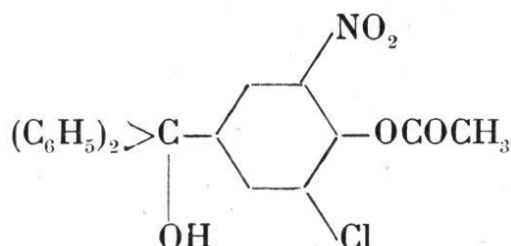
L'analyse de cette substance desséchée dans le vide sur de la chaux sodée a donné les résultats suivants :

- I. 0 g. 1930 de substance ont donné
0 g. 4552 de CO₂ et
0 g. 0728 de H₂O.
- II. 0 g. 2045 de substance ont donné
7 cm³ 4 d'azote humide à
11° et 702 mm. de pression
- III. 0 g. 1720 de substance ont donné
0 g. 0685 de AgCl.

Trouvé :	Calculé pour C ₁₉ H ₁₄ O ₄ NCl :
C 64,34 %	64,13 %
H 4,22 %	3,96 %
N 3,97 %	3,93 %
Cl 9,85 %	9,96 %

Les dérivés halogénés du nitro-oxytriphénilcarbinol n'ont donné ni l'un ni l'autre de tautomères. (Comparez nos essais de recherches des formes tautomères à la page 14).

3-nitro-4-acétoxy-5-chlorotriphénylcarbinol,



L'hydroxyle phénolique du carbinol précédent a été caractérisé par l'acétylation selon la méthode de Franchinont¹.

On dissout 2 g. de ce carbinol dans 10 cm³ d'anhydride acétique et on laisse tomber dans ce mélange 1 goutte d'acide sulfurique à 93 %. La réaction est immédiate et dégage de la chaleur. Une fois revenu à la température ordinaire, le mélange est versé dans l'eau. La masse du produit acétylé s'en sépare sous forme de glu qui devient dure après 24 heures de contact avec l'eau. Purifié par cristallisation dans l'acide acétique à 50 % et recristallisé dans ce même solvant, le produit acétylé se présente sous forme de tablettes, microscopiques presque incolores fondant à 109 1/2°-112°.

La substance desséchée dans le vide sur la chaux sodée a donné les résultats analytiques suivants :

- I. 0 g. 1836 de substance ont donné
0 g. 4256 de CO₂ et
0 g. 0675 de H₂O.
- II. 0 g. 2474 de substance ont donné
8 cm³ 6 d'azote humide à
19° et 711 mm. de pression
- III. 0 g. 1888 de substance ont donné
0 g. 0682 de AgCl

Trouvé :

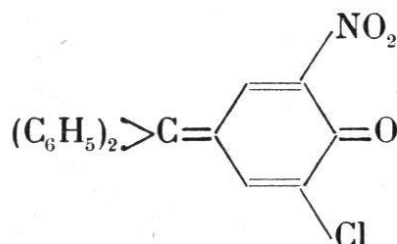
Calculé pour C₂₁H₁₆O₅NCl :

C 63,24 %
H 4,11 %
N 3,73 %
Cl 8,94 %

63,42 %
4,06 %
3,52 %
8,92 %

¹ B. 12, 1941 (1879) ; Rec. 18, 474 (1899).

7.7-diphényl-3-nitro-5-chloroquinométhane,



On chauffe dans un tube à essai au bain d'acide sulfurique 2 g. de nitro-chlorocarbinol (préparé page 26). La masse fondue dégage dès 170° des bulles de vapeur d'eau. Pour éviter la resolidification de la masse, on élève petit à petit la température du bain jusqu'à 215° que l'on maintient encore 2 heures durant.

Le tube à essai débarassé d'acide sulfurique et bien séché est cassé ensuite et broyé dans un mortier avec la fuchsone brute obtenue de cette façon.

Reprise et dissoute dans du benzoate d'éthyle, cette fuchsone cristallise après adjonction de tétrachlorure de carbone en prismes quadratiques bruns-jaunes fondant à 252°.

La nitro-chlorofuchsone est très soluble à chaud dans le benzoate d'éthyle, assez peu dans le chloroforme presque pas dans le benzène, l'alcool éthylique et le tétrachlorure de carbone.

La potasse alcoolique dissout à froid cette fuchsone en prenant une teinte rouge-orange, l'acide sulfurique, concentré en devenant brun-foncé avec des reflets verdâtres.

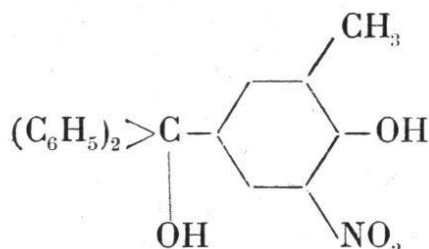
Les dosages d'azote et de chlore dans la substance desséchée sur de la porcelaine poreuse nous ont permis de conclure d'une façon certaine à la formule prévue citée plus haut :

I. 0 g. 1810 de substance ont donné
7 cm³ 6 d'azote humide à
21° et 710 mm. de pression.

II. 0 g. 1850 de substance ont donné
0 g. 0778 de Ag Cl.

Trouvé:	Calculé pour $C_{19}H_{12}O_3NCl$:
N 4,46 %	4,15 %
Cl 10,40 %	10,50 %

3-méthyl-4-oxy-5-nitrotriphénylcarbinol,



En décarbonylant 6 g. 4 d'acide o.-crésyldiphénylacétique (1 mol.) par 50 cm³ d'acide sulfurique à 93 % et en nitrant directement en solution le carbinol résultant par 2 g. 3 de nitrate de potassium sec (1 mol.), on obtient une liqueur rouge foncée analogue à celle décrite page 12. Cette liqueur coulée dans 2 litres d'eau froide, abandonne le carbinol nitré. Filtré, lavé et séché ce dernier pesait 7 g. Cristallisé dans l'acide acétique à 50 %, il s'en sépare sous forme de prismes plats microscopiques d'un jaune si pâle qu'on les dirait incolores, fondant à 93°-94°.

Ce carbinol est soluble facilement à froid dans le benzène, l'acétone et le chloroforme, à chaud dans l'acide acétique glacial et l'alcool éthylique. Il se dissout encore assez bien dans la ligroïne mais pas dans l'éther de pétrole. Dissout à chaud dans la potasse diluée celui-ci lui donne une couleur jaune-orange et le sel formé cristallise en aiguilles feutrées oranges. A l'acide sulfurique concentré de même, par dissolution, il communique une couleur jaune-orange nuancée en vert.

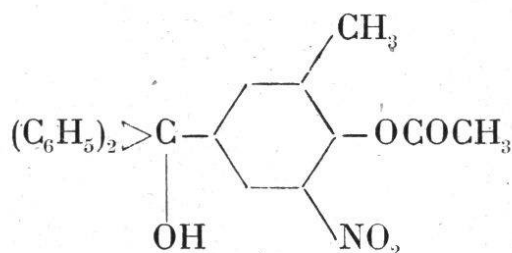
Le carbinol desséché dans le vide sur la chaux sodée a donné à l'analyse les résultats suivants :

- I. 0 g. 1886 de substance ont donné
0 g. 4946 de CO₂ et
0 g. 0870 de H₂ O.
- II. 0 g. 2249 de substance ont donné
9 cm³ 2 d'azote humide à
14° et 706 mm. de pression.

Trouvé :	Calculé pour $C_{20}H_{17}O_4N$:
C 71,54 %	71,62 %
H 5,16 %	5,11 %
N 4,43 %	4,18 %

Comme pour les carbinols précédents, les essais pour l'obtention d'une forme tautomère n'ont donné aucun résultat. (Voir page 14).

3-méthyl-4-acétoxy-5-nitrotriphénylcarbinol,



On caractérise ce carbinol en en acétylant 2 g. par la méthode de Franchimont. (Page 28).

La solution anhydroacétique traitée par l'eau froide donne une masse dure après 24 heures de contact. Cette masse cristallisée directement dans l'acide acétique à 50 % donne le produit acétylé en prismes microscopiques incolores fondant à 146°.

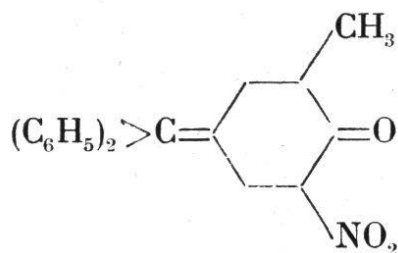
Le carbinol acétylé se dissout bien à froid dans l'acétone, à chaud dans l'acide acétique et le benzène, mais il est insoluble dans la ligroïne et l'éther de pétrole.

L'analyse de la substance séchée dans le vide sur de la chaux sodée donne comme résultats :

- I. 0 g. 1798 de substance ont donné
0 g. 4603 de CO_2 et
0 g. 0858 de H_2O .
- II. 0 g. 2488 de substance ont donné
9 cm^3 d'azote humide à
19° et 714 mm. de pression.

Trouvé :	Calculé pour $C_{22}H_{19}O_5N$:
C 69,84 %	70,01 %
H 5,34 %	5,07 %
N 3,91 %	3,71 %

7.7-diphényl-3-méthyl-5-nitroquinométhane,



En chauffant au bain d'acide sulfurique du 3-méthyl-4-oxy-5-nitrotriphénylcarbinol dans un tube à essai, il se produit dans la substance fondue dès 180° une élimination abondante de vapeur d'eau sous forme de bulles. La substance s'épaissit peu à peu et passe du jaune-brun au brun-noir. En continuant à chauffer encore deux heures de temps sans dépasser toutefois 195°, on a une élimination totale d'eau. Comme pour les corps analogues décrits auparavant, on casse le tube à essai pour obtenir la fuchsone préparée ainsi.

Broyée en farine, la fuchsone se présente sous un aspect jaune-brun. Elle se dissout à ce tel état facilement dans le benzène et le toluène, assez bien encore dans le tétrachlorure de carbone, mais ni dans la ligroïne, ni dans l'éther de pétrole. Elle cristallise dans le tétrachlorure de carbone en donnant une poudre brune sombre à nuance verdâtre, formée de prismes fuselés, qui, isolément, à travers un microscope grossissant 280 fois, paraissent jaune-vert clair; ils fondent à 232°.

Comme nous n'avons réussi à cristalliser cette combinaison que longtemps après sa préparation nous avons en ce temps là soumis à l'analyse la matière brute qui, malgré cela, après dessiccation dans le vide sur le chlorure de calcium, nous a fourni les résultats satisfaisants donnés ci-après. Ceux-ci nous ont autorisé à conclure à la formule développée plus haut :

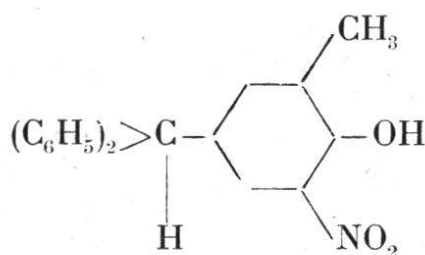
- I. 0 g. 2200 de substance ont donné
- 0 g. 6092 de CO₂ et
- 0 g. 0994 de H₂O.

II. 0 g. 3304 de substance ont donné
14 cm³ 4 d'azote humide à
13° et 702 mm. de pression.

Trouvé :	Calculé pour C ₂₀ H ₁₅ O ₃ N :
C 75,55 %	75,71 %
H 5,05 %	4,76 %
N 4,47	4,42

Cette fuchsone à l'état cristallin ne se dissout que très peu dans CCl₄. L'acide sulfurique concentré et la potasse alcoolique la dissolvent en prenant une couleur jaune-thé. Une légère nuance verdâtre caractérise sa solution sulfurique.

3-méthyl-4-oxy-5-nitrotriphénylméthane,



On obtient ce méthane en réduisant 2 g. du carbinol (préparé page 30) par 30 cm³ d'acide formique cristallisable additionné de 8 g. de formiate de sodium anhydre (page 22).

Ce méthane débarrassé de l'acide et du formiate en le versant dans 1 litre d'eau froide est dissout dans l'acide acétique à 50 % à l'ébullition. Par addition d'eau chaude, il cristallise en tablettes prismatiques jaunes fondant à 79 1/2°-80 1/2°. Le rendement en produit cristallisé était de 1 g. 7. Se dissolvant bien dans le benzène, le chloroforme, l'acide acétique glacial et l'alcool éthylique, il se dissout encore assez bien dans la ligroïne, mais pas dans l'éther de pétrole.

L'acide sulfurique le dissout à chaud comme les autres méthanés, mais ne l'abandonne plus sous l'action de l'eau.

Desséché dans le vide sur la chaux sodée, ce corps nous a donné à l'analyse les résultats qui suivent :

I. 0 g. 1658 de substance ont donné
0 g. 4564 de CO_2 et
0 g. 0838 de H_2O .

II. 0 g. 2050 de substance ont donné
8 cm^3 4 d'azote humide à
14° et 707 mm. de pression.

Trouvé :

Calculé pour $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$:

C 75,10 %

75,19 %

H 5,65 %

5,37 %

N 4,48 %

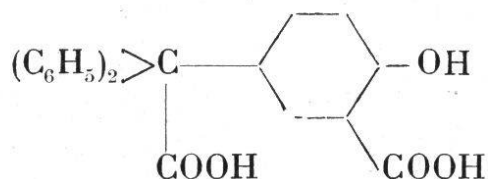
4,38 %

II^{me} PARTIE

Condensation de l'acide benzilique avec l'acide o.-crésotique

Ainsi que nous l'avons montré dans la première partie de ce travail, les 4-oxytriphénylcarbinols nitrés (ou encore en plus halogénés) en situation ortho par rapport à l'hydroxyle phénolique se transforment facilement en fuchsones. Par contre, nos efforts sont restés vains dans les essais d'établissement de la forme tautomère de ces carbinols, comme l'avaient mise en évidence Gomberg et van Stone (page 7). Le groupement *nitro* paraît donc stabiliser l'hydroxyle phénolique et en empêcher sa transposition tautomérique. — Afin d'examiner, à ce point de vue, quelle serait l'influence du groupement carboxyle, nous avons transformé le résultat de la condensation des acides benzilique et o.-crésotique en carbinol correspondant et étudié spécialement ce dernier.

En effet, Bistrzycki et Landtwing¹ avaient déjà préparé un acide de formule

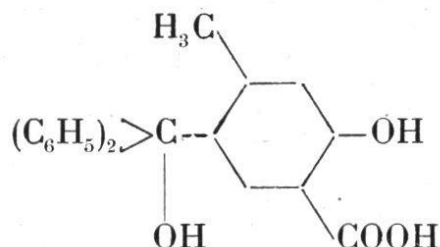


(en saponifiant le produit de condensation de l'acide benzilique avec le salicylate de méthyle) et son carbinol sans toutefois avoir obtenu par quelques expériences préliminaires une forme tautomère de ce dernier, s'en rapportant² pour cette étude à des recherches systématiques qui auraient dû être faites plus tard. Il nous a paru alors tout indiqué d'entreprendre ici-même de semblables recherches.

¹ Landtwing, Thèse (Fribourg, Suisse).

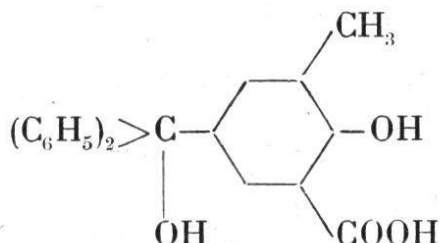
² Borzuchowski, Thèse (Fribourg, Suisse) 1911, page 31.

Pendant que nous travaillions à ces dernières, Spieler¹, dans le même laboratoire, condensait l'acide benzilique avec l'acide m.-crésotique (ainsi qu'avec son éther méthylique) et transformait le produit de réaction en carbinol correspondant

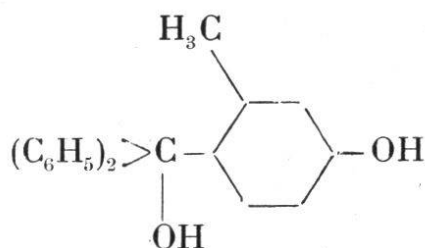


dont il n'obtint qu'une seule forme.

Ce qui précède ne rendait pas superflue l'étude du carbinol isomère

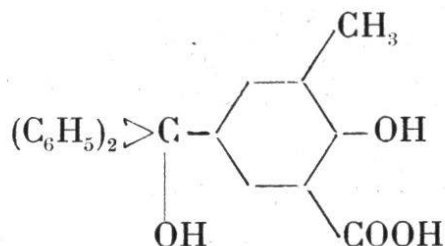


car, dans le cas de Spieler, on peut facilement expliquer la non-obtention d'un tautomère de l'acide méthyl-oxy-triphenyl-carbinolcarbonique, par la présence du groupement méthyle en situation 2. Gomberg et Johnson² n'ont jamais pu obtenir pour leur compte le carbinol



sous sa seconde forme.

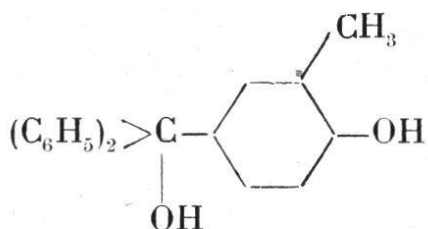
Il nous reste donc à montrer de quelle façon se comporte l'isomère



¹ Spieler, Thèse (Fribourg, Suisse) 1918.

² Amer. Soc. 39, 1674 ou C. 1918. 1A, 272.

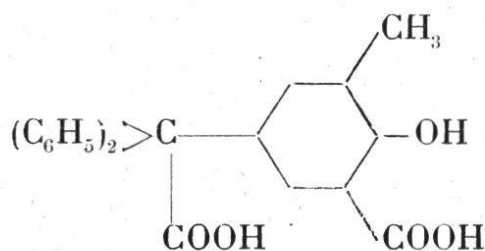
et s'il est incapable de fournir une modification tautomère, il le doit à l'influence du groupement carboxyle en position ortho, par rapport à l'hydroxyle phénolique, car l'oxycarbinol



donne facilement la seconde modification.

D'autre part, la présence des groupements méthyle et carboxyle en situation ortho par rapport à l'hydroxyle phénolique favorise la transformation du carbinol en fuchsone, comme nous le verrons plus loin.

Acide 3-méthyl-4-oxy-5-carboxytriphénylacétique,



Cette condensation s'effectue au moyen du tétrachlorure d'étain fumant suivant la méthode employée par Bistrzycki et ses élèves dans des travaux analogues¹, car *cette même condensation par l'acide sulfurique concentré en milieu acétique ne donne aucun résultat.*

A cet effet, on introduit dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux et placé sur un bain-marie, 8 g. d'acide o.crésotique (1 mol.), 12 g. d'acide benzilique (1 mol.) et 100 cm³ de benzène sec. On porte à l'ébullition la solution et une fois les acides dissous, on ajoute par le haut du réfrigérant 13 g. de tétrachlorure d'étain fumant (1 mol.) dans 20 cm³ de benzène. La couleur de la liqueur devient rouge, puis brune foncée. Au bout de cinq minutes d'ébullition une abondante précipitation du produit de condensation accuse la fin de la réaction. Dès ce moment là, en changeant de direc-

¹ p. ex. Bistrzycki et Nowakowski, B. 34, 3063 (1901).

tion le réfrigérant, on distille aussi loin que l'on peut le benzène.

Il ne reste alors plus dans le ballon qu'une croûte que l'on dissout dans du carbonate de sodium à 2 %. On filtre la solution alcaline trouble pour la séparer de l'acide stannique et l'additionne d'acide chlorhydrique très dilué jusqu'à précipitation complète de l'acide organique. Ce dernier se présente sous forme de flocons blancs jaunâtres que l'on filtre, lave à l'eau et sèche sur de la porcelaine poreuse. (Rendement en acide brut 17 g. soit le 85 % de la théorie).

Il cristallise dans l'acide acétique à 50 % ou dans le benzène + éther de pétrole en prismes microscopiques incolores (légèrement jaunes en grande quantité) associés parfois en touffes. Son point de fusion se confond avec son point de décomposition à $246\frac{1}{2}^{\circ}$. On peut néanmoins élever ce point à 248° en trempant le tube à point de fusion dans un bain d'acide sulfurique à 220° et en en élevant ensuite rapidement la température.

Cet acide est assez soluble dans l'acide acétique glacial, l'acétone, les alcools méthylique et éthylique et le chloroforme, très peu dans le benzène et l'éther, presque pas dans la ligroïne et l'éther de pétrole.

A l'analyse, après dessiccation dans le vide sur de la chaux sodée, il nous a donné les résultats suivants :

0 g. 1832 de substance ont donné

0 g. 4889 de CO_2 et

0 g. 0888 de H_2O .

Trouvé :

C 72,80 %

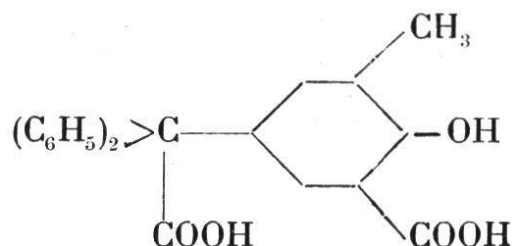
H 5,42 %

Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_5$:

72,90 %

5,01 %

Nous avons attribué à cet acide la constitution



car d'après les faits observés généralement le groupement OH (hydroxyle d'un phénol) dirige la condensation en situation para, et le groupement COOH (carboxyle d'un acide benzoïque) en situation méta.

Dans la condensation des acides benzilique et o.-crésotique nous venons de voir que celle-ci va pour le mieux et que le produit résultant cristallise sans difficulté, alors que comme le fait remarquer Landtwing¹, celle des acides benzilique et salicylique donne de piètres résultats quant au rendement et à la cristallisation.

Par contre, Landtwing² a obtenu en condensant l'acide benzilique et le salicylate de méthyle un produit présentant deux formes dont l'existence fut mise en lumière par la manière de se comporter de ce produit lorsqu'on le chauffe.

Il fond une première fois à 167° se solidifie de nouveau pour refondre à 202°. Landtwing³ a isolé ces deux formes caractérisées par leur point de fusion et leur système cristallin. Pour le cas qui vient de nous occuper, nous n'avons pas observé la formation de deux formes dans aucune condition que ce soit.

Sel d'argent

Le caractère bibasique de l'acide précédent a été mis en évidence en analysant le sel d'argent :

A une suspension dans l'eau de l'acide finement pulvérisé, on ajoute une quantité d'ammoniaque telle qu'elle ne soit pas suffisante pour mettre en solution tout l'acide. On filtre cette solution et l'additionne d'une solution très diluée de nitrate d'argent. Il se forme alors un précipité blanc que l'on filtre et redissout dans l'eau bouillante, il se dépose de nouveau à froid sous une forme non cristalline et noircit à la lumière.

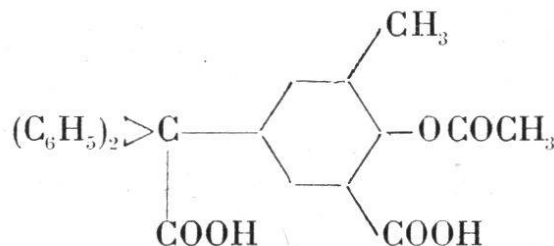
Le dosage de l'argent contenu dans le sel desséché dans le vide sur du chlorure de calcium et à l'obscurité nous a confirmé la bibasicité prévue de cet acide :

¹ ² et ³ Landtwing, Thèse (Fribourg, Suisse).

0 g. 1573 de sel d'argent ont donné
0 g. 0790 de Ag Cl.

Trouvé :	Calculé pour $C_{22}H_{16}O_5Ag_2$:
Ag. 37,80 %	37,46 %

Acide 3-méthyl-4-acétoxy-5-carboxytriphenylacétique,



C'est pour caractériser la fonction phénolique de l'acide précédent que nous l'avons acétylée.

On chauffe à légère ébullition pendant 5 minutes un mélange de 2 gr. de l'acide mentionné avec 2 g. d'acétate de sodium anhydre et 10 cm³ d'anhydride acétique. Le mélange traité ensuite par l'eau froide, laisse après 24 heures de repos un résidu solide qui est le produit acétylé. On cristallise ce dernier dans le benzène + ligroïne. Les prismes microscopiques incolores formés fondent en donnant un dégagement gazeux à 174°-175°.

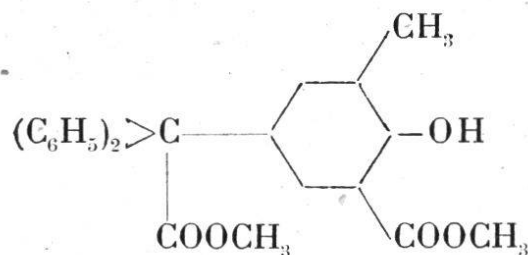
Ce corps est très soluble à froid dans l'acétone, à l'ébullition dans l'alcool éthylique et l'acide acétique glacial, très peu soluble dans le benzène et le chloroforme, presque pas dans la ligroïne.

Une simple dessiccation du produit à l'air libre a suffi avant de l'analyser :

0 g. 1688 de substance ont donné
0 g. 4418 de CO₂ et
0 g. 0802 de H₂ O.

Trouvé :	Calculé pour $C_{24}H_{20}O_6$:
C 71,40 %	71,26 %
H 5,31 %	4,98 %

Ether diméthylque
de l'acide 3-méthyl-4-oxy-5-carboxytriphénylacétique,



Kostanecki¹ a établi que dans le groupe de l'oxy-xanthone l'hydroxyle voisin du groupement carbonyle n'est pas étherifié par les alcoyl-halogènes et les alcalis : fait constaté aussi chez les oxyflavones² et les oxyanthraquinones³. Mais si l'on remplace l'alcoyl-halogène par le sulfate de méthyle, l'éthérification est possible ainsi que l'a montré Tambor⁴.

Nous nous sommes servis ici des indications de Tambor afin d'assurer à l'acide une méthylation aussi complète que possible ; mais nous verrons aussi qu'elle n'a pas été telle et quels sont les groupements atteints par celle-ci.

Une solution méthylalcoolique bouillante contenant 5 g. de l'acide décrit auparavant est additionnée successivement de 3 cm³ de sulfate de méthyle et de 8 cm³ de potasse caustique à 30 % versés petit à petit. On répète la même opération 3 fois de suite avec les mêmes quantités de réactifs. Pour finir, on ajoute à la solution un peu d'eau bouillante et filtre rapidement. Cette addition d'eau empêche le sulfate de sodium formé dans la réaction de cristalliser et permet à l'éther seul de se déposer à l'état cristallin.

Le produit cristallin un peu jaunâtre est recristallisé dans l'alcool méthylique. Il se présente alors en petits prismes microscopiques incolores associés en touffes et fondant à 83°-85°. Il se dissout facilement à froid dans l'acétone et l'alcool méthylique, à chaud dans le benzène et le chloroforme,

¹ B. 26, 71 (1893).

² B. 26, 2902 (1893) ; 28, 2309 (1895) ; 41, 789 (1908).

³ Ann. 349, 204 (1906).

⁴ B. 43, 1883 (1910).

assez bien dans l'éther anhydre et la ligroïne, mais presque pas dans l'éther de pétrole.

Le produit séché à l'air a donné à l'analyse ce qui suit :

0 g. 1662 de substance ont donné
0 g. 4492 de CO₂ et
0 g. 0860 de H₂O.

Trouvé :	Calculé pour C ₂₂ H ₁₆ O ₅ (CH ₃) ₂ :
C 73,74 %	73,82 %
H 5,79 %	5,68 %

La saponification de cet éther diméthylique par les alcalis dilués demande une cuisson prolongée pour être complète.

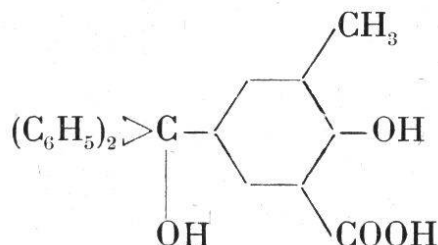
Les résultats de l'analyse nous montrent d'une part que la méthylation de l'acide n'a pas été complète, d'autre part nous démontrerons qu'il en a été bien ainsi et qu'au moins un des groupements n'a pas été atteint, et que ce groupement est l'hydroxyle phénolique :

Une solution dans l'éther anhydre de la substance préparée est additionnée de quelques gouttes d'une solution méthylalcoolique de méthylate de sodium : il se forme un abondant précipité que l'on filtre et traite ensuite par l'eau et l'acide acétique à 1 %. Après ce traitement, il reste un résidu qui, cristallisé dans l'alcool méthylique s'est montré par son point de fusion 83°-85° être notre éther diméthylique. Or pour qu'il y ait entraînement de cet éther par le méthylate de sodium il faut au moins qu'il possède un groupement capable de fixer du sodium. Car, comme nous l'avons vérifié nous même, la solution de méthylate de sodium donne bien un précipité au contact de l'éther anhydre, mais celui-ci ne laisse aucun résidu après simple traitement à l'eau.

Nous nous sommes ensuite convaincu du fait que le groupement laissé intact dans la méthylation était l'hydroxyle phénolique par la réaction de coloration des phénols avec la perchlorure de fer. En effet, la solution méthylalcoolique de notre éther diméthylique donne par addition d'une goutte de solution de perchlorure de fer une coloration bleue très in-

tense, ce que ne donne pas le produit acétylé de l'acide dans les mêmes conditions.

**Acide 3-méthyl-4-oxytriphénylcarbinol-5-carbonique ou
(3-méthyl-4-oxy-5-carboxytriphénylcarbinol),**



On met dans un verre 8 g. d'acide (préparé page 37) que l'on arrose en remuant de 80 cm³ d'acide sulfurique à 93 %. Le dégagement d'oxyde de carbone commence aussitôt, et l'acide organique entre en solution comme carbinol. La décarbonylation est complète lorsque la solution sulfurique est parfaitement limpide et que par agitation on ne remarque plus de dégagement d'oxyde de carbone. Cette première opération nécessite généralement 2 heures de temps.

On précipite le carbinol en coulant sa solution dans 2 litres d'eau. Le précipité formé est orange, on le filtre, lave et sèche sur de la porcelaine poreuse. Le rendement atteint le 90 % représenté dans ce cas par 6 g. 8.

Dissous dans l'acide acétique à 50 % ce carbinol cristallise après, addition d'eau froide, en aiguilles microscopiques incolores réunies en étoiles aplaties. Son point de fusion se confond avec celui du composé quinonique résultant, car à partir de 115° il se transforme en ce dernier en prenant successivement une couleur allant du jaune à l'orange et de l'orange au brun.

Le carbinol est très soluble à froid dans l'acétone et l'alcool méthylique, à chaud dans l'alcool éthylique, peu soluble dans le benzène à chaud auquel il communique une couleur orange, il est par contre insoluble dans la ligroïne et l'éther de pétrole.

Desséchée dans le vide sur de la chaux sodée, la substance donne à l'analyse ce qui suit :

0 g. 2124 de substance ont donné
0 g. 5860 de CO₂ et
0 g. 1062 de H₂O.

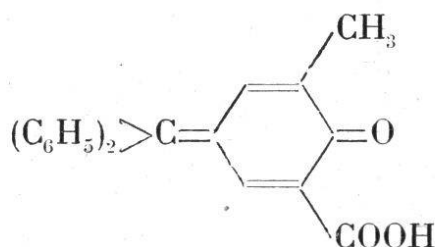
Trouvé :	Calculé pour C ₂₁ H ₁₈ O ₄ :
C 75,27 %	75,42 %
H 5,29 %	5,43 %

Les alcalis libres et le carbonate de sodium dissolvent à froid ce carbinol en prenant une teinte légèrement jaune. Par addition de chlorure d'ammonium à la solution ammoniacale on détermine la précipitation du sel en aiguilles microscopiques incolores. Le sel sodique se sépare de la solution de carbonate de sodium en aiguilles microscopiques incolores si fines et si serrées qu'on dirait, sous le microscope, un véritable feutrage.

Il nous a été impossible d'obtenir une forme tautomère de ce carbinol soit par chauffage soit par cristallisation dans des solvants anhydres, à cause de la grande tendance qu'il possède à passer en fuchsone dans ces conditions là.

Dans l'acide sulfurique concentré, il se dissout immédiatement en lui communiquant une couleur jaune-orange à nuance verdâtre.

Acide 7. 7-diphényl-3-méthyl-4-quinométhane-5-carbonique ou acide parafuchsone-3-méthyl-5-carbonique,



En cristallisant le produit orangé brut de la décarbonylation de l'acide 3-méthyl-4-oxy-5-carboxytriphenylacétique, non pas dans un solvant aqueux, mais bien dans un solvant anhydre comme le benzène sec on obtient après addition de ligroïne de petits cristaux plats et prismatiques colorés en brun-orangé. Une première analyse de ce produit nous avait

montré que nous n'étions pas en présence d'une forme colorée du carbinol précédent mais bien d'une fuchsone. Pour achever la transformation du carbinol en fuchsone, nous avons chauffé à 110° jusqu'à poids constant le produit cristallisé dans le benzène.

Le point de fusion de cette fuchsone est 238°, mais comme la fusion est accompagnée d'une décomposition, nous n'avons pu le déterminer avec précision, même en opérant avec le bain d'acide sulfurique chauffé préalablement à 220° (voir page 38).

Cette fuchsone est peu soluble dans le benzène, beaucoup plus dans le toluène et surtout dans le xylène. L'acétone bouillante la dissout assez bien, le chloroforme très peu.

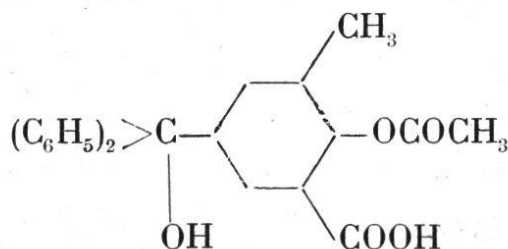
La soude caustique diluée donne à chaud une solution incolore de cette fuchsone, alors que le carbonate de sodium à froid en donne une jaune. Vis-à-vis de l'acide sulfurique concentré, la fuchsone se comporte comme son carbinol.

L'analyse de la substance desséchée à 110° jusqu'à poids constant a donné ces résultats :

0 g. 1808 de substance ont donné
0 g. 5278 de CO₂ et
0 g. 0882 de H₂O.

Trouvé :	Calculé pour C ₂₁ H ₁₆ O ₃ :
C 79,64 %	79,72 %
H 5,46 %	5,10 %

Acide 3-méthyl-4-acétoxytriphénylcarbinol-5-carbonique



Nous avons vu, dans ce qui précède, que le carbinol avait une tendance très marquée à passer à l'état de fuchsone ; aussi une caractérisation plus complète du carbinol

s'est-elle imposée à nous. Nous l'avons réalisée par l'acétylation d'après Franchimont.

On dissout 2 g. du carbinol, cristallisé dans l'acide acétique à 50 %, dans 10 cm³ d'anhydride acétique et l'on provoque la réaction par l'addition d'une goutte d'acide sulfurique concentré.

En traitant ensuite le mélange par l'eau, le produit acétylé se présente au bout de 24 heures en masse durcie que l'on filtre et sèche sur de la porcelaine dégourdie. Cristallisé dans le benzène + ligroïne, il apparaît sous la forme de tablettes rhomboïdales incolores se décomposant à 160° en dégageant du gaz et en se colorant en orange; peu de temps auparavant la substance se colore déjà en jaune.

La substance très soluble à froid dans les alcools méthylique, éthylique et l'acétone, l'est peu même à chaud dans le benzène et le chloroforme.

Le produit acétylé, cristallisé, séché simplement à l'air a donné à l'analyse les résultats suivants :

0 g. 1812 de substance ont donné

0 g. 4870 de CO₂ et

0 g. 0900 de H₂O.

Trouvé :

C 73,34 %

H 5,56 %

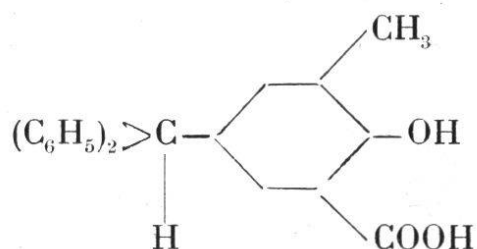
Calculé pour C₂₃H₂₀O₅ :

73,38 %

5,36 %

Le carbonate de sodium et, à plus forte raison, les alcalis le dissolvent à froid sans coloration.

Acide 3-méthyl-4-oxytriphénylméthane-5-carbonique,



L'acide acétique cristallisable et la tournure de zinc réduisent facilement à l'ébullition les carbinols triaryliques

en méthanes correspondants, ainsi que l'a fait remarquer Herzig¹. Dans notre cas, la réduction s'opère aussi mais relativement très lentement (environ 6 heures).

On chauffe dans un petit ballon placé sur bain de sable et muni du réfrigérant à reflux, 2 g. du carbinol (préparé page 43), 2 g. de rognure de zinc et 25 cm³ d'acide acétique glacial.

Dès que la liqueur est devenue incolore, on la filtre, lui ajoute 50 cm³ d'eau et la porte à l'ébullition. Si le méthane n'est pas complètement dissous, on ajoute à cette solution bouillante de l'acide acétique à 50 % jusqu'à dissolution complète. Une addition convenable d'eau suffit ensuite pour faire cristalliser le méthane en prismes quadratiques tronqués de couleur jaune claire, fondant à 190 $\frac{1}{2}$ °-191 $\frac{1}{2}$ °.

Il est très soluble à froid dans le benzène et le chloroforme, ainsi que dans l'acide acétique glacial et l'alcool éthylique, peu soluble dans la ligroïne et presque pas dans l'éther de pétrole.

A l'analyse, après dessiccation dans le vide sur de la chaux sodée, il a donné les résultats qui suivent :

0 g. 1740 de substance ont donné

0 g. 5048 de CO₂ et

0 g. 0938 de H₂O.

Trouvé :

C 79,15 %

H 6,03 %

Calculé pour C₂₁H₁₈O₃ :

79,22 %

5,70 %

Les alcalis libres et le carbonate de sodium le dissolvent à chaud. Sa solution ammoniacale laisse déposer son sel en prismes microscopiques peu solubles dans l'ammoniaque diluée. L'acide sulfurique concentré le dissout à chaud en prenant une couleur jaune-brune légèrement verdâtre, qui, à température élevée, devient sombre. Une addition d'eau à la solution sulfurique ne sépare plus le méthane de cet acide.

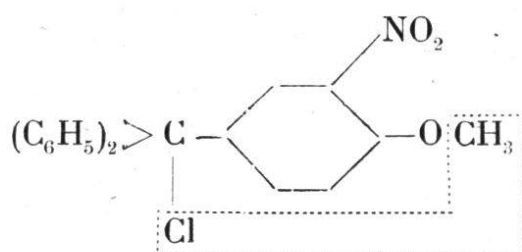
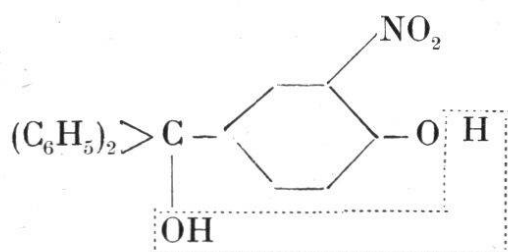
¹ Note 2, page 21 de cette thèse.

RÉCAPITULATION

Nous résumons dans ces quelques lignes les principaux résultats de ce travail.

La condensation, auparavant très lente, de l'acide benzoïque et des phénols que l'on réalisait avec SO_4H_2 conc. en opérant d'abord à 0° et ensuite à la température ordinaire peut être considérablement accélérée en travaillant directement à 40° . Les rendements sont presque quantitatifs et les produits ne le cèdent en rien quant à la pureté.

L'oxycarbinol (forme α) obtenu par décarbonylation de l'acide 4-oxytriphenylacétique se laisse nitrer en solution sulfurique par le nitrate de potassium; et le 3-nitro-4-oxytriphenylcarbinol obtenu est identique à celui que Gomberg et van Stone préparèrent en condensant le chlorure de benzophénone avec l'o.-nitrophénol. L'anhydrisation de ce nitro-oxycarbinol, caractérisé par la préparation de quelques dérivés, ne donne qu'une nitrofuchsoné correspondante très impure, alors que l'on obtient par élimination de chlorure de méthyle du 3-nitro-4-méthoxytriphenylchlorométhane un produit analytiquement pur, mais impossible à cristalliser :



L'o.-crésyldiphénylcarbinol, au contraire, nitré de la même façon, donne par simple chauffage un composé quinonique cristallisable.

Le nitro-bromoxycarbinol préparé en bromurant dans l'acide acétique le nitro-oxycarbinol donne vers 200° une

bromo-nitrofuchsone cristallisable. Le nitro-chloroxycarbinol fait de même.

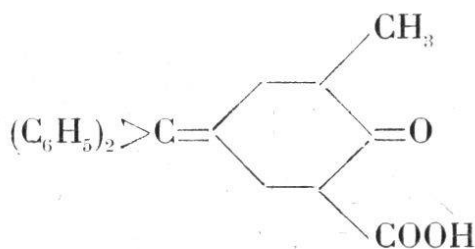
Ces différents carbinols nitrés n'ont été obtenus que sous une seule forme, qui selon toute probabilité est la forme β : ils seraient donc à notre avis des oxycarbinols *normaux*.

Nous attribuons cette impossibilité de transformation en composé tautomère à la présence de NO_2 en ortho par rapport à l'hydroxyle phénolique, car les oxycarbinols bisubstitués aussi en ortho par d'autres groupements donnent chacun selon Gomberg, une forme *tautomère*.

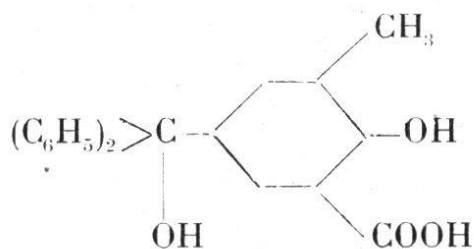
La réduction des oxycarbinols nitrés, irréalisable par l'acide acétique glacial et la rognure de zinc, est possible en cuisant ceux-ci avec de l'acide formique cristallisable additionné de formiate de sodium (méthode de Guyot).

L'acide 1-méthyl.-2-oxy.-3-benzoïque, appelé couramment acide o.-crésotique, se condense très facilement avec l'acide benzilique en un acide dicarbonique que l'on peut décarboxyler sans difficulté.

Le carbinol obtenu ainsi se transforme en fuchsone, acide méthyltriphénylcarbonique, par simple chauffage à 100° :



Comme nous n'avons pas pu obtenir de seconde forme du carbinol



nous sommes enclins à admettre aussi que le groupement COOH joue un rôle stabilisateur analogue à celui de NO_2 .

