THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Léon BAILLON,

Professeur à l'Ecole Primaire Supérieure
de Lille.

1re **THÈSE.** — MÉTHODES DE SYNTHÈSE D'UNE NOUVELLE SÉRIE D'ACIDES AROMATIQUES.

2e **THÈSE.** — *Propositions données par la Faculté :*

I. LIQUÉFACTION DES GAZ. — TRAVAUX RÉCENTS.

II. CONSTITUANTS DE L'ATMOSPHÈRE TERRESTRE.

Soutenues le juin 1909, devant la Commission d'Examen.

MM. DAMIEN, *Président.*

LEMOULT, FOSSE } *Examinateurs.*

LILLE

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE CAMILLE ROBBE, ÉDITEUR

209, Rue Léon-Gambetta, 209

1909

N° D'ORDRE
18

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Léon BAILLON,
Professeur à l'Ecole Primaire Supérieure
de Lille.

1re THÈSE. — MÉTHODES DE SYNTHÈSE D'UNE NOUVELLE SÉRIE D'ACIDES AROMATIQUES.

2e THÈSE. — *Propositions données par la Faculté :*

I. LIQUÉFACTION DES GAZ. — TRAVAUX RÉCENTS.
II. CONSTITUANTS DE L'ATMOSPHÈRE TERRESTRE.

Soutenues le juin 1909, devant la Commission d'Examen.

MM. DAMIEN, *Président.*
LEMOULT, FOSSE *Examinateurs.*

LILLE
IMPRIMERIE-LIBRAIRIE CAMILLE ROBBE, ÉDITEUR
209, Rue Léon-Gambetta, 209

1909

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

	MM.	
Doyen	DAMIEN	Physique générale.
Assesseur	HALLEZ	Anatomie et Embryologie comparées.
Doyen honoraire	GOSSELET.	
Doyen honoraire **Professeur**	DEMARTRES	Calcul différentiel et intégral.
Professeurs honoraires	HANRIOT. WILLM.	
Professeurs	BERTRAND	Botanique.
	PETOT	Mécanique rationnelle et appliquée.
	BUISINE	Chimie appliquée.
	BARROIS	Géologie et Minéralogie.
	SWYNGEDAUW	Physique et Electricité industrielles.
	LEMOULT	Chimie générale.
	MALAQUIN	Zoologie générale et appliquée.
	CLAIRIN	Mathématiques générales.
Professeurs adjoints	PÉLABON	Chimie générale.
	BOULANGER	Mécanique.
	DOUXAMI	Géologie.
Maitres de Conférences	FOSSE	Chimie générale.
	RICOME	Botanique.
	LERICHE	Paléontologie houillère.
	PAILLOT	Physique.
	OLLIVIER	Physique.
	PASCAL	Chimie appliquée
	TRAYNARD	Mathématiques.
Secrétaire	GUILLET.	

30882 Lille. — Imp. CAMILLE ROBBE, 209, Rue Léon-Gambetta.

A MON CHER MAITRE

M. LE PROFESSEUR R. FOSSE

Hommage de profonde reconnaissance
et de respectueux attachement.

A

M. LE SÉNATEUR A. FIQUET

Témoignage de vive affection.

PREMIÈRE THÈSE

MÉTHODES DE SYNTHÈSE

D'UNE

NOUVELLE SÉRIE D'ACIDES AROMATIQUES

INTRODUCTION

L'acide malonique, les éthers maloniques, les éthers β-cétoniques, les β-dicétones, plus généralement les composés organiques de la forme :

$$CH^2 < {x \atop y}$$

dans lesquels le radical $= CH^2$ est saturé par les restes $— COR$, $— CO^2R'$, possèdent une activité chimique remarquable en raison de la grande mobilité de leur hydrogène méthylénique. On admet, pour expliquer ce fait, que les groupes $= CO$ et $= CO^2$ fixés sur le méthylène lui communiquent des propriétés acides. Ces corps, bien connus sous le nom de dérivés méthyléniques, se prêtent à des réactions particulièrement intéressantes.

C'est ainsi que M. R. Fosse (1) a pu les condenser avec

(1) *C. R. de l'Ac. des Sc.*, Décembre 1905, p. 914 ; Mars 1907, p. 643; *Bull. Soc. Chim. de Fr.*, Août 1906, p. 612.

certains alcools aromatiques par élimination d'une molécule d'eau entre l'oxhydryle alcoolique et un atome d'hydrogène méthylénique ; de sorte qu'il a réalisé la synthèse d'éthers β-cétoniques, de β-dicétones, d'acides monobasiques et d'acides bibasiques appartenant à la série du diphényl-méthane et à la série du triphényl-méthane :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > CH - \boxed{OH + H} - CH < \begin{matrix} x \\ y \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > CH - CH < \begin{matrix} x \\ y \end{matrix}.$$

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ R' - C \\ R'' \diagup \end{matrix} - \boxed{OH + H} - CH < \begin{matrix} x \\ y \end{matrix} = H^2O + \begin{matrix} R \diagdown \\ R' - C \\ R'' \diagup \end{matrix} - CH < \begin{matrix} x \\ y \end{matrix}.$$

Jusqu'alors on n'avait pu obtenir les combinaisons de ce genre qu'en recourant à la double décomposition des dérivés halogénés des carbures et des dérivés méthyléniques sodés :

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ R' - C \\ R'' \diagup \end{matrix} - \boxed{Br + Na} - CH < \begin{matrix} x \\ y \end{matrix} = NaBr + \begin{matrix} R \diagdown \\ R' - C \\ R'' \diagup \end{matrix} - CH < \begin{matrix} x \\ y \end{matrix}.$$

Les méthodes de synthèse imaginées par M. Fosse sont donc les premiers exemples de la substitution directe d'un reste carboné gras à l'oxhydryle carbinolique. Elles sont comparables aux modes de condensation des aldéhydes avec les dérivés méthyléniques décrits par Claisen (1), Claisen et Crismer (2), Claisen et Matthews (3). Les deux réactions diffèrent en ce sens que dans le cas des aldéhydes la perte d'eau a lieu entre l'oxygène aldéhydique et les 2 atomes d'hydrogène méthylénique, et, que les radicaux libres, se soudant par une

(1) *Ber. der deutsch. Chem. Ges.*, t. XIV, p, 348.
(2) *Liebig's Annalen*, t. CCXVIII, p. 129.
(3) *Liebig's Annalen*, t CCXVIII, p. 170.

double liaison, donnent des composés à fonction éthylénique :

$$R-\underset{\underset{H}{|}}{C}=\boxed{O+H^2}=C<^{x}_{y} = H^2O+R-\underset{\underset{H}{|}}{C}=C<^{x}_{y}.$$

J'ai mis à profit la propriété qu'ont certains alcools aromatiques de s'unir aux dérivés méthyléniques et j'ai limité mes recherches à l'action de l'acide malonique sur les alcools secondaires diarylés. Cette étude m'a permis d'établir de nouveaux procédés de préparation d'acides organiques. Les principales méthodes d'obtention des acides, actuellement en usage, nécessitent, en effet, l'emploi de dérivés halogénés d'une part, et de dérivés sodés d'autre part, puis le traitement du produit de condensation par la potasse alcoolique. Exemples :

$$R-\boxed{Br+Na}-CN = NaBr+R-CN$$

$$R-\boxed{Br+Na}-CH<^{CO^2-C^2H^5}_{CO^2-C^2H^5}=NaBr+R-CH<^{CO^2C^2H^5}_{CO^2C^2H^5}.$$

$$R-\boxed{Br+Na}-CH<^{CN}_{CO^2C^2H^5} = NaBr+R\quad CH<^{CN}_{CO^2C^2H^5}.$$

$$R-\boxed{Br+Na}-CH<^{COCH^3}_{CO^2C^2H^5} = NaBr+R-CH<^{COCH^3}_{CO^2C^2H^5}.$$

Tandis que dans les conditions où je me suis placé j'ai obtenu des acides par l'action directe d'alcools sur l'acide malonique, sans passer par les dérivés halogénés et sodés. Il y a tantôt perte d'eau et formation d'acide bibasique, tantôt aussi perte d'eau avec dégagement d'anhydride carbonique et production d'acide monobasique.

La condensation a lieu selon l'une ou l'autre des deux équations :

$$\text{(I)}\quad \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!CH-\boxed{OH+H}\quad CH\quad \begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}$$

$$= H^2O + \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!CH-CH<\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}$$

$$\text{(II)}\quad \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!CH-\boxed{OH+H}-CH<\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}$$

$$= H^2O + CO^2 + \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!CH-CH^2-CO^2H$$

De plus on peut transformer par l'action de la chaleur les acides bibasiques en acides monobasiques :

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!CH-CH<\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}-CO^2 + \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!CH\quad CH^2-CO^2H.$$

J'ai ainsi isolé une série d'acides monobasiques et d'acides bibasiques. Les résultats que j'ai recueillis sont rassemblés, dans l'exposé qui va suivre, en cinq chapitres :

CHAPITRE I. — *Acides résultant de l'action de l'acide malonique sur les carbinols secondaires diarylés paraméthoxy-substitués dans un noyau.*

CHAPITRE II. — *Acides résultant de l'action de l'acide malonique sur les carbinols secondaires diarylés 3-4 diméthoxy-substitués dans un noyau.*

CHAPITRE III. — *Acides résultant de l'action de l'acide malonique sur les carbinols secondaires diarylés méthylène 3-4 dioxy-substitués dans un noyau*

CHAPITRE IV. — *Acides résultant de l'action de l'acide malonique sur les carbinols secondaires diarylés paradiméthylamino-substitués dans un noyau.*

CHAPITRE V. — *Acides résultant de l'action de l'acide malonique sur les carbinols secondaires diarylés para-*

diméthylamino-substitués dans un noyau et nitro-substitués dans l'autre noyau.

Un chapitre annexe est consacré à la description des amides de l'acide diphéno-pyryl-acétique et des éthers de l'acide tétraméthyl-paradiamino-diphényl β^2*-propionique, ainsi qu'à l'étude des produits de condensation de l'hydrol de Michler avec quelques dérivés méthyléniques monosubstitués,*

Ce travail a été entrepris en 1904 et poursuivi depuis ce temps au Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Lille, dirigé par M. R. Fosse. Par ses conseils éclairés, autant que par sa grande sollicitude, M. Fosse m'a donné le goût des recherches scientifiques. A cet excellent maître, qui a soutenu mes efforts et facilité ma tâche en mettant à ma disposition toutes les ressources dont il disposait, je suis heureux d'adresser l'expression de ma vive gratitude et l'assurance de mon respectueux attachement.

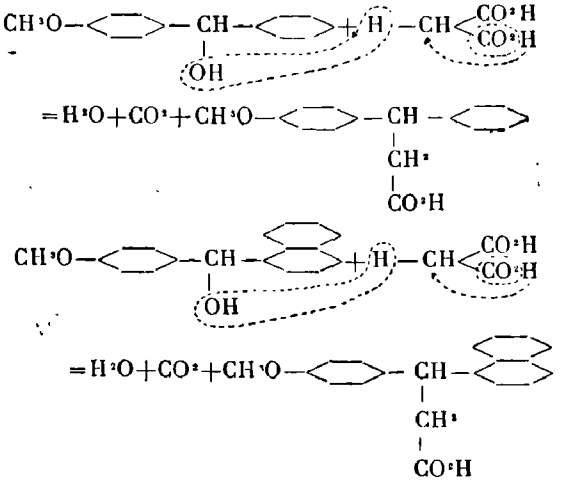
M. le Doyen Damien, qui réserve toujours un bienveillant accueil aux membres de l'Enseignement primaire, m'a prodigué de précieux encouragements. Qu'il me permette de lui offrir, avec l'hommage de mon profond respect, mes bien sincères remerciements.

Je suis très reconnaissant à mon ancien maître, M. le Professeur Lemoult, de l'intérêt qu'il n'a cessé de me porter et je le prie de vouloir bien agréer mes sentiments respectueusement dévoués.

CHAPITRE I

Acides résultant de l'action de l'acide malonique sur les carbinols secondaires diarylés paraméthoxy-substitués dans un noyau.

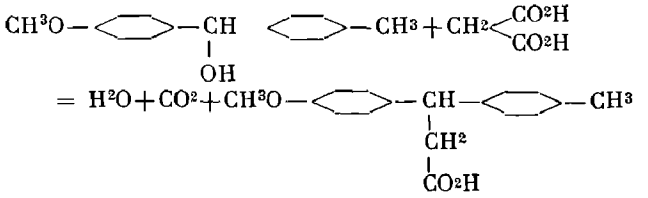
En faisant réagir l'acide malonique sur le paraméthoxy-benzhydrol, puis sur le paraméthoxy-phényl α-naphtyl carbinol à des températures variant entre 125 et 180°, M. Fosse (1) a observé un dégagement d'anhydride carbonique et d'eau. Il a ainsi isolé l'acide paraméthoxy-diphényl β²-propionique et l'acide paraméthoxy-phényl α-naphtyl β²-propionique formés d'après les équations :



J'ai essayé de condenser de la même façon l'acide malonique et le paraméthoxy-phényl-paratolyl carbinol afin d'obtenir l'acide paraméthoxy-phényl-paratolyl β²-propionique. A cet effet, j'ai introduit dans un tube 20 gr. d'acide malonique et 20 gr. de paraméthoxy-phényl-paratolyl carbinol. J'ai chauffé le mélange dans un

(1) *C. R. de l'Ac. des Sc.*, décembre 1905, p. 914.

bain d'acide sulfurique pendant une heure à 140°-145° : il s'est dégagé de l'eau et de l'anhydride carbonique. Au bout de ce temps le produit a été soumis à l'action d'une lessive de soude à chaud en vue de dissoudre l'acide qui pouvait s'être formé. Par filtration, une matière gommeuse, insoluble dans les alcalis a été séparée de la solution. La liqueur sodique traitée par l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction franchement acide au tournesol a donné un précipité blanc floconneux. Après filtration à la trompe, lavage à l'eau et dessiccation à l'étuve, ce précipité pesait 15 gr. Cristallisé deux fois dans l'éther anhydre additionné d'un peu d'éther de pétrole, il se présentait sous la forme de fines aiguilles blanches. Vraisemblablement ce corps devait être l'acide paraméthoxy-phényl-paratolyl β^2-propionique résultant de la réaction suivante :



Cependant, tandis que les deux acides préparés par M. Fosse et cités plus haut fondent l'un à 123°-125°, l'autre à 116°-117°, *sans décomposition*, celui-ci fondait *en se décomposant* à partir de 180° avec dégagement d'anhydride carbonique et production d'une substance soluble dans les alcalis.

D'un autre côté, le titrage de l'acide et l'analyse de son sel d'argent me donnèrent les résultats suivants :

Titrage :

Substance : ..... 0 gr. 2633 ;
Equivalent en SO^4H^2 : 0 gr. 07755.

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{18}O^3$:
Poids moléculaire.....	166	270

Sel d'Argent :

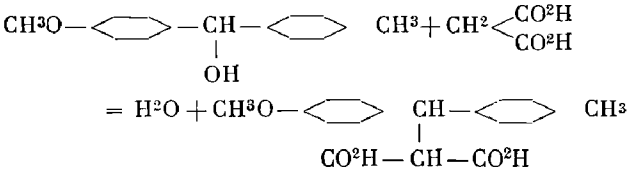
Substance : 0 gr. 3085 Argent : 0 gr. 1220.

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{17}O^3Ag$:
Ag.....	39,54	28,64

La même préparation refaite dans les mêmes conditions en vue d'éviter les erreurs d'expériences fournit des résultats qui ne différaient pas sensiblement des précédents.

Je fus alors conduit à me demander si je n'avais pas isolé l'acide paraméthoxy-phényl-paratolyl β^2-isosuccinique au lieu de l'acide paraméthoxy-phényl-paratolyl β^2-propionique, en supposant que la réaction suivante se fût produite :



Mais le titrage et le dosage d'argent ci-dessus ne concordaient pas non plus avec les nombres prévus par le calcul, bien que les écarts fussent moins grands que dans le premier cas, comme le montre le rapprochement qui suit :

Titrage :

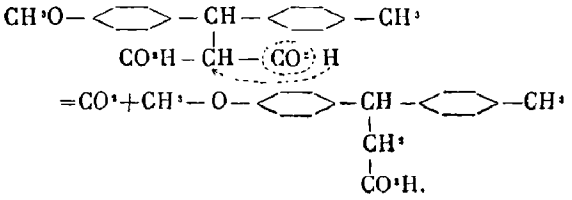
	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{18}O^5$:
Poids moléculaire.....	332	314

Sel d'Argent :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^5Ag^2$:
Ag %.....	39,54	40,90

J'ai cependant acquis la certitude que l'échantillon soumis à l'analyse était composé en majeure partie

d'acide paraméthoxy-phényl-paratolyl β^2-isosuccinique. Pour cela j'ai chauffé 3 gr. du produit au bain sulfurique à 180°-200° pendant 20 minutes dans un tube à essais. La masse est entrée en fusion en dégageant de l'anhydride carbonique et il est resté dans le tube une substance vitreuse soluble dans les alcalis. Il m'a été facile de montrer (1) que ce corps n'était autre que l'acide paraméthoxy-phényl-paratolyl β^2-propionique formé selon l'équation :



Par conséquent le produit primitivement obtenu renfermait probablement comme impureté un peu d'acide paraméthoxy-phényl-paratolyl β^2-propionique provenant d'une décomposition partielle de l'acide paraméthoxy-phényl-paratolyl β^2-isosuccinique. Cette décomposition partielle, ainsi que la décomposition de l'excès d'acide malonique introduit dans le mélange expliquent le dégagement d'anhydride carbonique observé dans mes premières recherches.

Dès lors mes efforts tendirent à obtenir à l'état de pureté l'acide bibasique résultant de l'union de l'acide malonique avec le carbinol par élimination d'une molécule d'eau. Différents essais me montrèrent que la température du bain-marie est la plus convenable pour avoir des rendements satisfaisants en acide bibasique.

---

(1) Page 28.

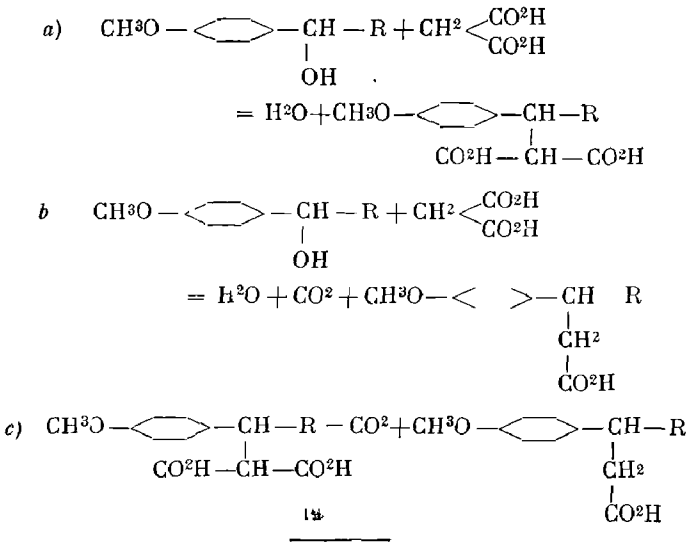
L'acide monobasique correspondant s'obtient aisément en opérant à une température plus élevée dans un bain d'acide sulfurique ou par décarboxylation de l'acide bibasique.

J'ai appliqué ces réactions à quatre carbinols secondaires diarylés paraméthoxy-substitués dans un noyau :

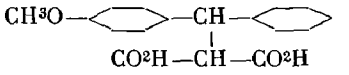
1° *Le paraméthoxy-benzhydrol;*
2° *Le paraméthoxy-phényl-orthotolyl carbinol;*
3° *Le paraméthoxy-phényl-paratolyl carbinol;*
4° *Le paraméthoxy-phényl α-naphtyl carbinol.*

Ces alcools ont été préparés par la méthode de M. Grignard en faisant réagir, en solution éthérée, l'aldéhyde anisique successivement sur les bromures de magnésium-phényl, — orthotolyl, — paratolyl, — α-naphtyl.

J'ai ainsi obtenu les huit acides ci-dessous, dont la formation se traduit par l'une ou l'autre de ces 3 équations :



1. — ACIDE PARAMÉTHOXY-DIPHÉNYL β^2-ISOSUCCINIQUE :



J'ai étudié, en collaboration avec M. Fosse (1), l'action de l'acide malonique sur le benzhydrol paraméthoxy-substitué.

On mélange 10 gr. de paraméthoxy-diphényl carbinol et 12 gr. d'acide malonique dans un large tube à essais que l'on porte au bain-marie pendant deux heures. Au bout de quelques minutes on remarque que le mélange fond en donnant un produit pâteux, jaune clair. On l'agite de temps en temps ; peu à peu il s'épaissit et se colore en rouge brun en même temps que des bulles soulèvent la masse. Finalement la coloration passe au marron rosé. On cesse alors de chauffer.

Pour séparer l'acide formé des impuretés qui peuvent l'accompagner on traite le produit par une lessive de soude chaude, puis on jette le tout sur un filtre mouillé qui retient un léger résidu gommeux, jaune marron.

La solution limpide du sel de sodium décomposée par l'acide chlorhydrique se transforme en un liquide laiteux qui ne tarde pas à laisser déposer des cristaux blancs, en aiguilles. Quand le précipité est bien formé, on l'essore, on le lave à l'eau et on le sèche à l'étuve. On obtient ainsi 12 gr. d'acide paraméthoxy-diphényl β^2-isosuccinique brut. (Le rendement théorique serait 13 gr. 46)

Ce corps est presque insoluble dans l'éther de pétrole ; il se dissout très bien dans l'alcool, la benzine, l'éther. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante d'où il cristallise par refroidissement en belles aiguilles brillantes. Après deux cristallisations dans l'eau, ces aiguilles

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, t. I, p. 864.

portées à l'étuve à 100°-105° pendant une heure deviennent opaques et blanches ; elles fondent en se décomposant à partir de 178° sur le bain de mercure. Cette décomposition donne lieu à un dégagement d'anhydride carbonique et à la formation de l'acide paraméthoxydiphényl β^2-propionique.

Titrage (1) :

Substance :..... 0 gr. 2845 ;
Equivalent en SO^4H^2 : .. 0 gr. 09284.

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{16}O^5$:
Poids moléculaire.....	300,3	300

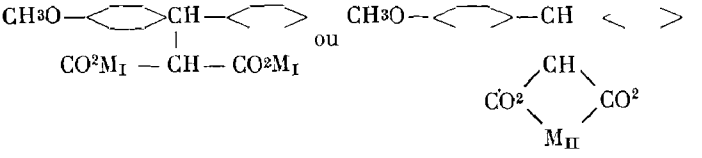
Combustion :

Substance : 0 gr. 1975. — CO^2 : 0 gr. 4931. — H^2O : 0 gr. 0961

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{16}O^5$:
C	68,09	68,00
H	5,40	5,33

Sels de l'acide paraméthoxy-diphényl β^2-isosuccinique.



---

(1) Pour déterminer le poids moléculaire des acides décrits dans ce travail je me suis servi de liqueurs titrées de soude renfermant 3 à 4 gr. de soude par litre. (Dans la dernière liqueur employée 1 cm³ équivalait à 0 gr, 008566 d'acide sulfurique.)

Mode opératoire. — Dans une fiole conique, on verse 50 cm³ d'alcool ordinaire, 3 gouttes d'une solution alcoolique au 1/100 de phtaleine du phénol, puis une quantité suffisante de liqueur de soude titrée pour avoir une coloration rouge persistante (3 ou 4 gouttes suffisent).

On introduit ensuite la substance pesée dans la fiole, on la dissout, en

Sel d'Argent (1). — Ce corps se présente sous la forme de flocons blancs se rassemblant facilement dans l'eau à chaud et ne brunissant pas par dessiccation.

Dosage d'Argent :

Substance : 0 gr. 2604 ; Argent : 0 gr. 1093

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{14}O^5Ag^2$:
Ag	41,97	42,02

Sel de Sodium. — On dissout d'une part 6 gr. d'acide paraméthoxy-diphényl β^2-isosuccinique cristallisé de l'eau bouillante dans 30 à 40 cm³ d'alcool absolu. On dissout d'autre part 1 gr. de sodium dans 25 à 30 cm³ d'alcool absolu et on mélange les deux solutions.

On a aussitôt un abondant précipité cristallisé. On le filtre à la trompe et on le lave à l'alcool. Ce corps est

---

chauffant au besoin, et on verse goutte à goutte la liqueur sodique contenue dans une burette graduée jusqu'à nouvelle coloration rouge persistante.

Une lecture avant et après l'opération indique le volume de liqueur acidimétrique employé et par un calcul simple on a le poids moléculaire de l'acide en expérience.

(1) En vue de fixer la constitution des acides que j'ai isolés, j'ai préparé leur sel d'argent par la double décomposition du sel de sodium et de l'azotate d'argent.

Mode opératoire. — La solution alcoolique du sel de sodium provenant du titrage de l'acide, préalablement décolorée par une trace de ce même acide, est versée dans un cristallisoir de forme basse et évaporée à siccité au bain-marie.

Le résidu sec est dissous dans l'eau distillée. On a alors une solution aqueuse du sel de sodium que l'on filtre et à laquelle on ajoute une solution d'azotate d'argent jusqu'à ce que la précipitation du sel d'argent soit complète.

On agite, on tiédit au bain-marie, puis on laisse reposer quelques minutes. On filtre ensuite à la trompe et on lave le sel d'argent. Lorsque les eaux de lavage ne se troublent plus par l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique, on recueille le précipité que l'on sèche à l'étuve.

très peu soluble dans l'alcool même bouillant. Il se dissout très bien dans un mélange chaud d'alcool et d'eau distillée et cristallise par refroidissement.

Après deux cristallisations, on obtient de beaux cristaux blancs, en aiguilles microscopiques, de sel de sodium.

Dosage de Sodium :

Substance : 0 gr. 3893 ; SO^4Na^2 : 0 gr. 1566

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{14}O^5Na^2$:
Na.....	13,03	13,37

Sel de Calcium. — On mélange deux solutions aqueuses de 0 gr. 7 de sel de sodium pur et de 0 gr. 2 de chlorure de calcium. Il se produit aussitôt un précipité de cristaux blancs, brillants, peu solubles dans l'eau bouillante. C'est le sel de calcium qu'on filtre à la trompe, qu'on lave à l'eau distillée et qu'on sèche à l'étuve.

Dosage de Calcium :

Substance :... 0 gr. 3145 ; SO^4Ca : 0 gr. 1218

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{14}O^5Ca$:
Ca	11,40	11,83

Sel de Baryum. — On dissout dans une petite quantité d'eau distillée 0 gr. 7 de sel de sodium, d'une part et 0 gr. 5 d'azotate de baryum, d'autre part. On réunit les deux solutions et immédiatement des cristaux blancs microscopiques de sel de baryum se forment. Ce corps, peu soluble dans l'eau bouillante, est jeté sur un filtre, lavé et séché.

Dosage de Baryum :

Substance :... 0 gr. 3583 ; SO^4Ba : 0 gr. 1909

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{14}O^5Ba$:
Ba	31,32	31,49

Sel de Magnésium. — Après avoir mélangé deux solutions dans l'eau distillée de 0 gr. 7 de sel de sodium et de 0 gr. 3 de sulfate de magnésium on ne voit apparaître aucun précipité. Si on évapore la solution (40 cm^3 environ) à moitié, des cristaux blancs apparaissent ; par refroidissement la cristallisation est plus abondante. Le précipité de sel de magnésium, assez soluble dans l'eau chaude, est lavé avec un peu d'eau froide sur un filtre et séché à l'étuve.

Dosage de Magnésium :

Substance : .... 0 gr. 3534 ; MgO : 0 gr. 0450

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{14}O^5Mg$:
Mg.....	7,64	7,45

Sel de plomb. — A une solution aqueuse de 0 gr. 7 de sel de sodium on ajoute une autre solution de 0 gr. 7 d'azotate de plomb. Un précipité de sel de plomb prend aussitôt naissance sous forme de flocons blancs qui se rassemblent à chaud. Ce sel est presque insoluble dans l'eau bouillante. On filtre à la trompe, on lave et on sèche le précipité.

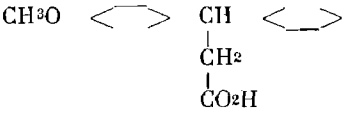
Dosage de Plomb :

Substance :..... 0 gr. 3859 ; SO^4Pb : 0 gr. 2275

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{14}O^5$ Pb :
Pb.....	40,27	40,99

2. — ACIDE PARAMÉTHOXY-DIPHÉNYL β^2-PROPIONIQUE :



Cet acide a été obtenu directement par M. Fosse (1) en chauffant dans un bain d'acide sulfurique à 130°-150° pendant une heure un mélange d'acide malonique et de paraméthoxy-diphényl carbinol.

Je l'ai reproduit en décarboxylant l'acide paraméthoxy-diphényl β^2-isosuccinique. 3 gr. de ce dernier acide sont chauffés pendant un quart d'heure à 180°-200° dans un bain d'acide sulfurique.

Le produit fond en donnant de l'anhydride carbonique et une substance vitreuse, incolore, soluble dans l'alcool et dans la benzine, insoluble dans l'éther de pétrole ; on la dissout dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole à chaud. La solution cristallise par refroidissement. Après deux cristallisations on a de petits prismes blancs fondant à 123°-125° en tube étroit.

Titrage :

Substance : ..... 0 gr. 2974 ;
Equivalent en SO^4H^2 : ..... 0 gr. 05685

	Trouvé :	Calculé pr $C^{16}H^{16}O^3$:
Poids moléculaire....	256,3	256

Sel d'Argent. — Ce dérivé se présente sous la forme de flocons blancs, dans l'eau. Après dessiccation il conserve sa couleur blanche et devient pulvérulent.

Dosage d'Argent :

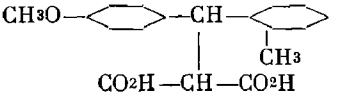
Substance : 0 gr. 2724 ; Argent : 0 gr. 0805

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{16}H^{15}O^3Ag$:
Ag	29,55	29,75

(1) *C. R. de l'Ac. des Sc.*, décembre 1905, p. 914.

3. — ACIDE PARAMÉTHOXY-PHÉNYL-ORTHOTOLYL β^2-ISOSUCCINIQUE :



On chauffe au bain-marie 15 grammes de paraméthoxy-phényl-orthotolyl carbinol et 15 gr. d'acide malonique. Le mélange fond peu à peu en prenant une coloration qui va du jaune clair au marron foncé. Au bout d'une heure et demie on ajoute à la masse sirupeuse qui a été fréquemment remuée de l'eau, puis de la soude. On filtre la solution ; le résidu est épuisé par un nouveau traitement à l'eau et à la soude et la seconde solution obtenue est réunie à la première.

Par addition d'acide chlorhydrique il se forme un précipité huileux très légèrement coloré en jaune. On abandonne la liqueur pendant vingt-quatre heures et on recueille le précipité qui a cristallisé par refroidissement.

Ce corps est très soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il se dissout difficilement dans la benzine et est presque insoluble dans l'éther de pétrole. Après deux cristallisations dans la benzine additionnée de quelques gouttes d'alcool on a de petits cristaux blancs d'acide paraméthoxy-phényl-orthotolyl-β^2-isosuccinique fondant avec décomposition à partir de 191° sur le bain de mercure : il se produit de l'anhydride carbonique et de l'acide paraméthoxy-phényl-orthotolyl β^2-propionique.

Titrage :

Substance ..... 0 gr. 3544 ;
Equivalent en SO^4H^2 ..... 0 gr. 1106.

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{18}O^5$:
Poids moléculaire	314	314

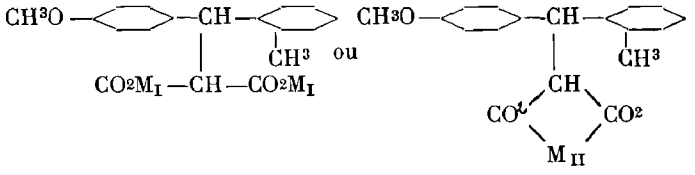
Combustion :

Substance : 0 gr. 1874 ; — CO^2 : 0 gr. 4706 ; — H^2O : 0 gr. 0971

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{18}O^5$:
C	68,48	68,78
H	5,75	5,73

SELS DE L'ACIDE
PARAMÉTHOXY-PHÉNYL-ORTHOTOLYL β^2-ISOSUCCINIQUE :



Sel d'Argent. — Obtenu sous forme de flocons blancs.

Dosage d'Argent :

Substance ..... 0 gr. 3152 ; Argent : 0 gr. 1282

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^5Ag^2$:
Ag	40,67	40,90

Sel de Sodium. — On mélange une solution alcoolique de 6 gr. d'acide paraméthoxy-phényl-orthotolyl β^2-isosuccinique à une solution alcoolique de 0 gr. 9 de sodium. Il se produit une bouillie cristalline de sel de sodium peu soluble dans l'alcool bouillant. Après deux cristallisations dans un mélange d'alcool et d'eau on a de beaux cristaux blancs, brillants, perdant leur éclat à l'étuve.

Dosage de Sodium :

Substance ..... 0 gr. 2744 ; SO^4Na^2 : 0 gr. 1075

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^5Na^2$:
Na	12,69	12,84

Sel de Calcium. — Dans une solution aqueuse de 0 gr. 7 de sel de sodium on verse une solution de 0 gr. 3 de chlo-

rure de calcium ; de petits cristaux blancs de sel de calcium se forment aussitôt si les solutions sont assez concentrées.

Dosage de Calcium :

Substance ..... 0 gr. 3448 ; SO^4Ca : 0 gr. 1291

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^5Ca$:
Ca	11,01	11,36

Sel de Baryum. — A une solution de 0 gr. 6 de sel de sodium dans l'eau, on ajoute une solution de 0 gr. 4 de chlorure de baryum. On obtient de suite de petits cristaux blancs de sel de baryum.

Dosage de Baryum :

Substance ..... 0 gr. 2888 ; SO^4Ba : 0 gr. 1483

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^5Ba$:
Ba	30,19	30,51

Sel de Magnésium. — On dissout dans l'eau 0 gr. 7 de sel de sodium, d'une part, et 0 gr. 3 de sulfate de magnésium, d'autre part. On réunit les deux liqueurs. Aucun trouble ne se produit, mais au bout de quelques minutes des cristaux apparaissent et le sel de magnésium se dépose alors rapidement sous forme d'aiguilles brillantes.

Dosage de Magnésium :

Substance ..... 0 gr. 3082 ; MgO : 0 gr. 0357

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^5Mg$:
Mg	6,95	7,14

Sel de Plomb. — En mélangeant deux solutions dans l'eau de 0 gr. 5 de sel de sodium et de 0 gr. 5 d'azotate de plomb, il se forme un précipité blanc, floconneux, de sel de plomb presque totalement insoluble dans l'eau :

Dosage de Plomb :

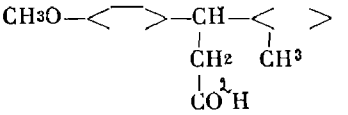
Substance ..... 0 gr. 2674 ; SO^4Pb : 0 gr. 1545

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^5Pb$:
Pb	39,47	39,88

---

4. — ACIDE PARAMÉTHOXY-PHÉNYL-ORTHOTOLYL β^2-PROPIONIQUE :



5 gr. de paraméthoxy-phényl-orthotolyl carbinol et 5 gr. d'acide malonique sont chauffés au bain d'acide sulfurique à 150°-180°. En fondant et en prenant une coloration brune la masse produit un abondant dégagement d'anhydride carbonique. Au bout d'une heure on la traite par une lessive de soude chaude et on décompose la solution sodique filtrée par l'acide chlorhydrique qui précipite à l'état de flocons blancs l'acide paraméthoxy-phényl-orthotolyl β^2-propionique. (Rendement : 5 gr.).

Ce composé est très soluble dans l'alcool et la benzine ; il est presque insoluble dans l'éther de pétrole. Après deux cristallisations dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole il se présente sous forme de gros cristaux incolores fondant à 101°-102° en tube étroit.

Je l'ai également isolé en décomposant par la chaleur l'acide paraméthoxy-phényl-orthotolyl β^2-isosuccinique. 3 gr. de ce dernier corps chauffés pendant vingt minutes à 180°-210° fondent en dégageant de l'anhydride carbonique et en laissant une substance vitreuse incolore qui, cristallisée, est identique à l'acide obtenu par la première méthode.

Titrage :

Substance	0 gr. 3112 ;
Equivalent en SO^4H^2.....	0 gr. 0565.

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{18}O^3$:
Poids moléculaire	269,8	270

Combustion :

Substance : 0 gr. 1803. — CO^2 : 0 gr. 4979. — H^2O : 0 gr. 1091.

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{18}O^3$:
C	75,31	75,55
H	6,72	6,66

Sel d'argent. — Précipité blanc, floconneux.

Dosage d'Argent :

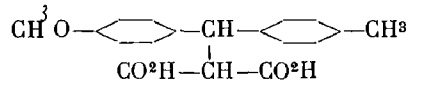
Substance..... 0 gr. 3008 ; Argent : 0 gr. 0858

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{17}O^3Ag$:
Ag	28,52	28,64

---

5. — Acide paraméthoxy-phényl-paratolyl β^2-isosuccinique :



On chauffe au bain-marie un mélange de 10 gr. de paraméthoxy-phényl-paratolyl carbinol et de 10 gr. d'acide malonique. Le carbinol fond en se colorant légèrement en jaune. On agite fréquemment pour que le mélange soit bien intime ; quelques bulles se forment et la coloration se fonce. Au bout d'une heure un quart la masse marron brun est traitée par la soude et l'eau à chaud. La solution sodique décomposée par l'acide chlorhydrique donne un précipité blanc, pulvérulent qui essoré, lavé, séché, pèse 9 gr. 50 : c'est l'acide paraméthoxy-phényl-paratolyl β^2-isosuccinique. (Rendement théorique : 13 gr. 7).

Ce corps est soluble dans l'éther, insoluble dans l'éther

de pétrole, très soluble dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'alcool froid. Dissous dans l'alcool absolu bouillant il se prend en une masse cristalline par refroidissement. Après une seconde cristallisation dans le même dissolvant on a de très petites aiguilles blanches fondant à partir de 195° sur le bain de mercure, en dégageant de l'anhydride carbonique et en produisant l'acide paraméthoxy-phényl-paratolyl β^2-propionique.

Titrage :

Substance ..... 0 gr. 3235 ;
Equivalent en SO^4H^2 ..... 0 gr. 1006.

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{18}O^5$:
Poids moléculaire	315,1	314

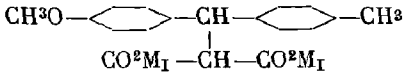
Combustion :

Substance : 0 gr. 1993. — CO^2 : 0 gr. 4783. — H^2O : 0 gr. 1080.

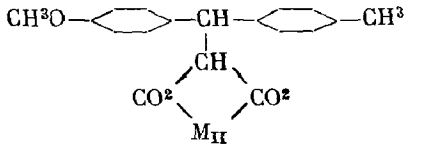
soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{18}O^5$:
C	68,54	68,78
H	6,30	5,73

Sels de l'acide paraméthoxy-phényl-paratolyl β^2-isosuccinique :



ou



Sel d'Argent. — Précipité blanc, pulvérulent.

Dosage d'Argent :

Substance..... 0 gr. 4123 ; Argent : 0 gr. 1678

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^5Ag^2$:
Ag	40,69	40,90

Sel de Sodium. — Ce dérivé s'obtient à l'état cristallisé si dans une solution alcoolique de 4 gr. d'acide paraméthoxy-phényl-paratolyl β^2-isosuccinique on verse 0 gr. 6 de sodium alcoolique. Les cristaux obtenus sont soumis à une nouvelle cristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool.

Dosage de Sodium :

Substance ..... 0 gr. 3082 ; SO^4Na^2 : 0 gr. 1201

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^5Na^2$:
Na	12,63	12,84

Sel de Calcium. — On dissout dans l'eau distillée 0 gr. 5 de sel de sodium d'une part et 0 gr. 2 de chlorure de calcium d'autre part. On verse la deuxième solution dans la première et il se forme de petits cristaux blancs de sel de calcium.

Dosage de Calcium :

Substance ..... 0 gr. 3506 ; SO^4Ca : 0 gr. 1335.

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^5Ca$:
Ca	11,19	11,36

Sel de Baryum. — Si à une solution aqueuse de 0 gr. 4 de sel de sodium on ajoute 0 gr. 4 d'azotate de baryum dissous dans l'eau, un précipité blanc, cristallisé, de sel de baryum prend aussitôt naissance.

Dosage de Baryum :

Substance ..... 0 gr. 2820 ; SO^4Ba : 0 gr. 1440.

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^5Ba$:
Ba	30,02	30,51

Sel de Magnésium. — On mélange une solution de 0 gr. 2 de sulfate de magnésium à une autre solution de 0 gr. 6 de sel de sodium. On évapore la liqueur jusqu'au moment où des cristaux apparaissent. On la laisse alors refroidir et on obtient de fines aiguilles brillantes de sel de magnésium.

Dosage de Magnésium :

Substance ..... 0 gr. 3012 ; MgO : 0 gr. 0351.

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^5Mg$:
Mg	6,99	7,14.

Sel de Plomb. — Ce corps s'obtient sous forme de flocons blancs, presque insolubles dans l'eau, en mélangeant deux solutions dans l'eau distillée de 0 gr. 4 de sel de sodium et de 0 gr. 4 d'azotate de plomb.

Dosage de Plomb :

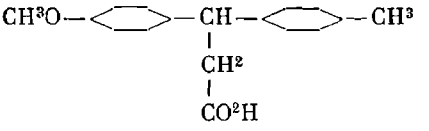
Substance..... 0 gr. 2902 ; SO^4Pb : 0 gr. 1681.

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^5Pb$:
Pb	39,57	39,88

---

6. — Acide paraméthoxy-phényl-paratolyl β^2-propionique :



Pour préparer cet acide j'ai chauffé à 160°-198° pendant une heure et demie un mélange de 4 gr. de paraméthoxy-phényl-paratolyl carbinol et de 4 gr. d'acide malonique. J'ai montré (page 13) que si la température ne dépasse pas 145° on obtient l'acide bibasique et non pas l'acide monobasique. Lorsqu'il ne se dégage plus d'anhydride carbonique et que la coloration est devenue

marron foncé on traite le produit de la réaction par la soude et l'eau à chaud. La solution sodique filtrée et acidulée par l'acide chlorhydrique donne un précipité blanc d'acide paraméthoxy-phényl-paratolyl β^2-propionique, pesant 4 gr.

Il est soluble dans l'alcool et la benzine, insoluble dans l'éther de pétrole. Après trois cristallisations dans la benzine il se présente sous forme d'aiguilles brillantes, transparentes, se disposant pendant la cristallisation comme les rayons d'un cercle. Il fond à 140°-142° en tube étroit.

Ce corps est identique à celui que j'ai obtenu dans mes premiers essais (page 13). Je l'ai également reproduit par décarboxylation de l'acide paraméthoxy-phényl-paratolyl β^2-isosuccinique. 2 gr. de ce dernier corps ont été chauffés à 180°-210° pendant quelques minutes jusqu'à ce que la fusion soit complète et que le dégagement d'anhydride carbonique ait cessé. La masse vitreuse, incolore, résultant de cette opération dissoute dans la benzine chaude donne par refroidissement des cristaux d'acide paraméthoxy-phényl-paratolyl β^2-propionique.

Titrage :

Substance	0 gr. 2872
Equivalent en SO^4H^2.....	0 gr. 05235

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{18}O^3$:
Poids moléculaire	268,8	270

Combustion :

Substance : 0 gr. 1703. — CO^2 : 0 gr. 4700. — H^2O : 0 gr. 1051

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{18}O^3$:
C	75,26	75,55
H	6,85	6,66

Sel d'Argent. — Ce dérivé a été obtenu sous forme

d'un précipité gélatineux se rassemblant en flocons blancs dans l'eau chaude.

Dosage d'Argent :

Substance..... 0 gr. 2888 ; Argent : 0 gr. 0818

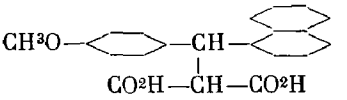
soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{17}O^3Ag$:
Ag	28,32	28,38

---

7. — Acide

PARAMÉTHOXY-PHÉNYL α-NAPTHYL β^2-ISOSUCCINIQUE :



J'ai porté au bain-marie un mélange de 10 gr. de paraméthoxy-phényl α-naphtyl carbinol et de 10 gr. d'acide malonique. En fondant, la masse se colore en jaune marron, mais elle reste très épaisse malgré de fréquentes agitations. Des prises d'essais indiquent que la réaction est lente ; après addition de 5 gr. d'acide malonique la consistance ne change pas. Au bout de trois heures on a une masse brune, sirupeuse, homogène, que l'on traite par une lessive de soude à chaud. La solution sodique donne par l'acide chlorhydrique un précipité blanc floconneux pesant 8 gr. C'est l'acide paraméthoxy-phényl α-naphtyl β^2-isosuccinique.

Il est très soluble dans l'alcool ; il se dissout également dans l'éther ; il est peu soluble dans la benzine et l'éther de pétrole. Lorsqu'on le fait cristalliser plusieurs fois dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole on a de jolis prismes blancs, brillants, enchevêtrés. Séchés dans le vide pendant quarante-huit heures ces prismes projetés sur le bain de mercure à 95° fondent vers 100° puis se solidifient pour fondre à nouveau en

dégageant de l'anhydride carbonique à partir de 146°. Si on porte le corps à l'étuve à 95° jusqu'à poids constant, il devient blanc mat et ne fond qu'à partir de 146°.

Titrage :

Substance ..... 0 gr. 3179 ;
Equivalent en SO^4H^2 ..... 0 gr. 08892

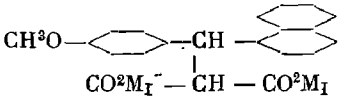
	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{18}O^5$:
Poids moléculaire	350,3	350

Combustion :

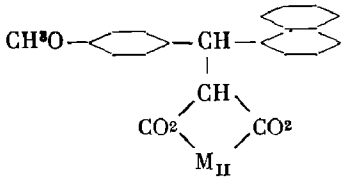
Substance : 0 gr. 2116. — CO^2 : 0 gr. 5562. — H^2O : 0 gr. 1000, soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{18}O^5$:
C.....	71,68	72,00
H.....	5,25	5,14

SELS DE L'ACIDE
PARAMÉTHOXY-PHÉNYL α-NAPTHYL β^2-ISOSUCCINIQUE :



ou



Sel d'Argent. — Blanc, floconneux.

Dosage d'Argent :

Substance ..... 0 gr. 2640 ; Argent : 0 gr. 1008, soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{16}O^5Ag^2$:
Ag.....	38.18	38,29

Sel de Sodium. — A une solution alcoolique de 7 gr. d'acide paraméthoxy-phényl α-naphtyl β^2-isosuccinique,

on ajoute 0 gr. 5 de sodium alcoolique. On obtient un précipité cristallisé de sel de sodium qui, recristallisé deux fois dans un mélange d'eau et d'alcool donne des paillettes argentées.

Dosage de Sodium :

Substance ..... 0 gr. 3272 ; SO^4Na^2 : 0 gr. 1187

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{16}O^5Na^2$:
Na	11,75	11,67

Sel de Calcium. — On dissout dans l'eau 0 gr. 6 de sel de sodium ; on ajoute à cette liqueur une solution de 0 gr. 2 de chlorure de calcium et on voit se former aussitôt des cristaux blancs, microscopiques, de sel de calcium.

Dosage de Calcium :

Substance ..... 0 gr. 3417 ; SO^4Ca : 0 gr. 1225,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{16}O^5Ca$:
Ca	10,54	10,30

Sel de Baryum. — En ajoutant 0 gr. 6 d'azotate de baryum dissous dans l'eau à 0 gr. 6 d'une solution de sel de sodium, il se produit de petits cristaux blancs de sel de baryum.

Dosage de Baryum :

Substance ..... 0 gr. 3290 ; SO^4Ba : 0 gr.1580,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{16}O^5Ba$:
Ba	28,23	28,24

Sel de Magnésium. — On mélange deux solutions aqueuses de 0 gr. 8 de sel de sodium et de 0 gr. 3 de sulfate de magnésium. Au bout de quelques minutes de petites aiguilles blanches de sel de magnésium apparaissent puis la cristallisation augmente rapidement.

Dosage de Magnésium :

Substance ..... 0 gr. 3230 ; MgO : 0,0337

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{16}O^5Mg$:
Mg	6,26	6,45

Sel de Plomb. — Dans une solution de 0 gr. 4 de sel de sodium on verse une solution de 0 gr. 4 d'azotate de plomb. Il se produit un précipité blanc gélatineux qui se rassemble en flocons sous l'influence de la chaleur.

Dosage de Plomb :

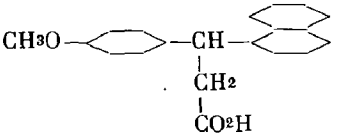
Substance ..... 0 gr. 3007 ; SO^4Pb : 0 gr. 1625

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{16}O^5Pb$:
Pb	36,91	37,29.

---

8. — Acide paraméthoxy-phényl α-naphtyl β²-propionique :



Cet acide a été obtenu par M. Fosse (1) en chauffant dans un bain d'acide sulfurique à 140°-160° un mélange de paraméthoxy-phényl α-naphtyl carbinol et d'acide malonique.

Je l'ai reproduit en décarboxylant l'acide paraméthoxy-phényl α-naphtyl β²-isosuccinique. 4 gr. de ce dernier acide chauffés pendant quelques minutes à 180° dégagent en fondant, de l'anhydride carbonique et

---

(1) *C. R. de l'Ac. des Sc.*, décembre 1905, p. 914.

laissent une masse vitreuse,incolore soluble dans l'alcool et dans la benzine.

Après deux cristallisations dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole on obtient des aiguilles blanches fondant à 116°-117°. C'est l'acide paraméthoxy-phényl α-naphtyl β²-propionique.

Titrage :

Substance..... 0 gr. 4566 ;
Equivalent en SO^4H^2 ..... 0 gr. 0732.

	Trouvé :	Calculé pr $C^{20}H^{18}O^3$:
Poids moléculaire....	305,6	306

Sel d'Argent. — Précipité blanc, floconneux.

Dosage d'Argent :

Substance ..... 0 gr. 3547 ; Argent : 0 gr. 0917,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{20}H^{17}O^3Ag$:
Ag	25,85	26,15

CHAPITRE II

Acides résultant de l'action de l'acide malonique sur les carbinols secondaires diarylés 3-4 diméthoxy-substitués dans un noyau.

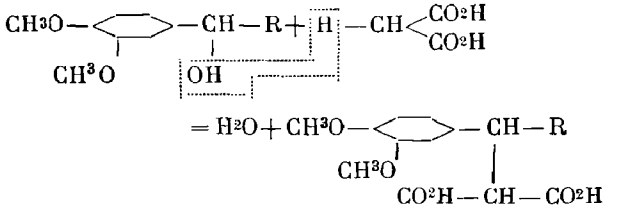
J'ai condensé l'acide malonique avec quatre carbinols secondaires diarylés 3-4 diméthoxy-substitués dans un noyau :

1° *Le 3-4 diméthoxy-diphényl carbinol ;*
2° *Le 3-4 diméthoxy-phényl-orthotolyl carbinol ;*
3° *Le 3-4 diméthoxy-phényl-paratolyl carbinol ;*
4° *Le 3-4 diméthoxy-phényl α-naphtyl carbinol.*

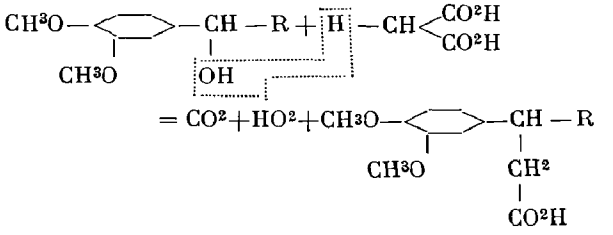
Ces carbinols résultent de l'action de la méthyl-vanilline successivement sur les bromures de magnésium-phényl, — orthotolyl, — paratolyl, — α-naphtyl en solution dans l'éther (Méthode de M. Grignard).

J'ai préparé la méthyl-vanilline en traitant une solution aqueuse de vanilline sodée par le sulfate de méthyle et en purifiant le produit obtenu par distillation.

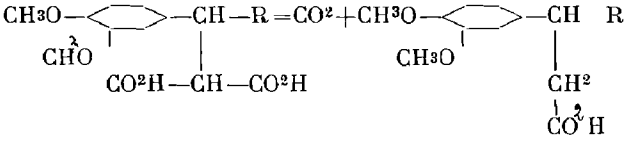
Lorsqu'on fait la réaction malonique au bain-marie il y a élimination d'une molécule d'eau entre l'oxhydryle du carbinol et un atome d'hydrogène méthylénique de l'acide malonique ; il se forme alors un acide bibasique :



Si on opère à température plus élevée — entre 130° et 190° — il y a en outre perte d'une molécule d'anhydride carbonique et formation d'un acide monobasique :



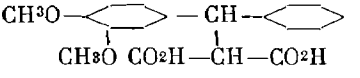
Quand on fait fondre l'acide bibasique il abandonne une molécule d'anhydride carbonique et l'acide monobasique correspondant prend naissance :



J'ai donc obtenu huit acides, décrits ci-dessous, dont la formation répond à l'une ou l'autre des trois équations précédentes.

---

1. — Acide 3-4 diméthoxy-diphényl β²-isosuccinique :



10 gr. de 3-4 diméthoxy-diphényl carbinol et 10 gr. d'acide malonique sont chauffés au bain-marie pendant une heure et demie. Le mélange fond rapidement en prenant une teinte rose clair. A la fin de l'opération on a un liquide épais, marron rosé, soluble en grande partie dans une lessive de soude chaude. La liqueur sodique filtrée et additionnée d'acide chlorhydrique donne un liquide laiteux et un précipité floconneux se produit. Les flocons se réunissent en une masse molle qui durcit bientôt tandis que le liquide se coagule et prend l'aspect de l'empois d'amidon épais.

On filtre à la trompe, on lave à l'eau et on recueille 7 gr. d'acide 3-4 diméthoxy-diphényl β^2-isosuccinique. Ce corps est très soluble dans l'éther et dans l'alcool. Il est peu soluble dans la benzine et ne se dissout pas dans l'éther de pétrole. Par cristallisation dans la benzine additionnée de quelques gouttes d'éther anhydre on a de beaux cristaux blancs, très brillants, fondant en dégageant de l'anhydride carbonique et en produisant l'acide 3-4 diméthoxy-diphényl β^2-propionique à partir de 165° sur le bain de mercure.

Titrage :

Substance ..... 0 gr. 2590 ;
Equivalent en SO^4H^2..... 0 gr. 07692

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{18}O^6$:
Poids moléculaire ...	329,9	330

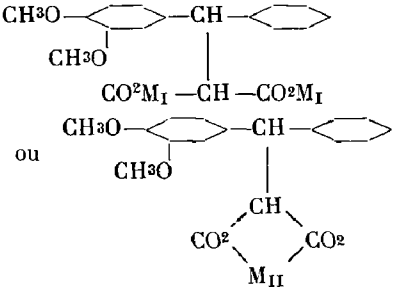
Combustion :

Substance : 0 gr. 2117. — CO^2 : 0 gr. 5063. — H^2O : 0 gr. 1076

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{18}O^6$:
C	65,22	65,45
H	5,64	5,45

SELS DE L'ACIDE
3-4 DIMÉTHOXY-DIPHÉNYL β^2-ISOSUCCINIQUE :



Sel d'Argent. — Précipité blanc se teintant en marron rosé sous l'action de la lumière.

Dosage d'Argent :

Substance ..... 0 gr. 1986 ; Argent : 0 gr. 0781,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^6Ag^2$:
Ag	39,32	39,70

Sel de Sodium. — A une solution alcoolique de 5 gr. d'acide 3-4 diméthoxy-diphényl β^2-isosuccinique, on ajoute 0 gr. 8 de sodium alcoolique. On a une bouillie de cristaux blancs qu'on fait recristalliser dans un mélange d'eau et d'alcool. C'est le sel de sodium qui se présente sous forme de cristaux brillants, très blancs.

Dosage de Sodium :

Substance..... 0 gr. 2915 ; SO^4Na^2 : 0 gr. 1098

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^6Na^2$:
Na.....	12,20	12,29

Sel de Calcium. — On verse l'une dans l'autre deux solutions dans l'eau distillée de 0 gr. 6 de sel de sodium et de 0 gr. 2 de chlorure de calcium. De petits cristaux blancs de sel de calcium apparaissent aussitôt.

Dosage de Calcium :

Substance..... 0 gr. 3111 ; SO^4Ca : 0 gr. 1130.

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^6Ca$:
Ca	10,68	10,95

Sel de Baryum. — Dans une dissolution de 0 gr. 5 de sel de sodium on verse une solution de 0 gr. 5 d'azotate de baryum. Des cristaux blancs, très petits de sel de baryum se forment immédiatement.

Dosage de Baryum:

Substance..... 0 gr. 2883 ; SO^4Ba : 0 gr. 1425,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^6Ba$:
Ba	29,06	29,46

Sel de Magnésium. — A une solution de 0 gr. 7 de sel de sodium on ajoute une solution de 0 gr. 3 de sulfate de magnésium. De petites aiguilles blanches de sel de magnésium ne tardent pas à se former quand on opère en solution assez concentrée.

Dosage de Magnésium :

Substance ..... 0 gr. 3514 ; MgO : 0 gr. 0402,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^{6}Mg$:
Mg	6,86	6,81.

Sel de Plomb. — On dissout dans l'eau distillée 0 gr. 4 d'azotate de plomb d'une part et 0 gr. 4 de sel de sodium d'autre part. On réunit les deux solutions. Des flocons blancs de sel de plomb prennent naissance.

Dosage de Plomb :

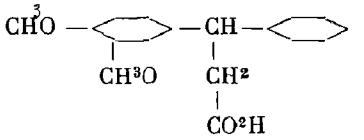
Substance ..... 0 gr. 2714 ; SO^4Pb : 0 gr. 1516,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^{6}Pb$:
Pb	38,16	38,69

---

2. — Acide 3-4 diméthoxy-diphényl β²-propionique :



On chauffe dans un bain sulfurique à 160°-190° un mélange de 13 gr. de 3-4 diméthoxy-diphényl carbinol et de 13 gr. d'acide malonique pendant une heure un quart. Le mélange se colore d'abord en rose clair ; à la fin de l'opération on a un liquide limpide, marron, à reflets fluorescents, cristallisant par refroidissement et presque

entièrement soluble dans la soude. Le sel de sodium traité par l'acide chlorhydrique donne un précipité de flocons mous qui se rassemblent et durcissent dans l'eau froide. On a ainsi 11 gr. 5 d'acide 3-4 diméthoxy-diphényl β^2-propionique.

Ce composé est soluble dans l'alcool, la benzine et l'éther ; il est peu soluble dans l'éther de pétrole. Cristallisé trois fois dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole, il se présente sous forme de prismes incolores devenant blancs à la dessiccation et fondant en tube étroit à 109-111°.

J'ai également obtenu ce corps en fondant à 160°-180° 3 gr. d'acide 3-4 diméthoxy-diphénylβ^2-isosuccinique dans un tube à essais. Quand l'anhydride carbonique cesse de se dégager, il reste dans le tube un liquide incolore qui cristallise dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole en donnant des prismes d'acide 3-4 diméthoxy-diphényl β^2-propionique.

Titrage :

Substance ..... 0 gr. 3050 ;
Equivalent en SO^4H^2..... 0 gr. 0524

	Trouvé :	Calculé p^r $C^{17}H^{18}O^4$:
Poids moléculaire ...	285,2	286

Combustion :

Substance : 0 gr. 2561. — CO^2 : 0 gr. 6676. — H^2O : 0 gr. 1469,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé p^r $C^{17}H^{18}O^4$:
C.....	71,09	71,32
H.....	6,37	6,29

Sel d'Argent. — Précipité floconneux, blanc.

Dosage d'Argent :

Substance ..... 0 gr. 3180 ; Argent : 0 gr. 0867,

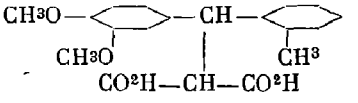
soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{17}O^4Ag$:
Ag	27,26	27,48

---

3. — Acide

3-4 DIMÉTHOXY-PHÉNYL-ORTHOTOLYL β^2-ISOSUCCINIQUE :



On chauffe au bain-marie un mélange de 15 gr. de 3-4 diméthoxy-phényl-orthotolyl carbinol et de 15 gr. d'acide malonique pendant deux heures. La masse, fréquemment agitée, fond en se colorant en jaune marron ; elle prend une consistance sirupeuse épaisse et passe au marron foncé à la fin de l'opération. Traitée par une lessive de soude, elle abandonne un résidu gommeux, marron, insoluble dans les alcalis. La solution filtrée, additionnée d'acide chlorhydrique, donne lieu à la formation d'un précipité blanc qui se rassemble en une masse molle durcissant par refroidissement. Après trituration, lavage à l'eau et dessiccation on a 8 gr. d'acide 3-4 diméthoxy-phényl-orthotolyl β^2-isosuccinique.

Ce corps est très soluble dans l'alcool ; il se dissout un peu dans l'éther ; il est très peu soluble dans la benzine et l'éther de pétrole. Je l'ai obtenu cristallisé en le dissolvant à chaud dans un mélange de benzine et d'acide acétique. Après deux cristallisations dans le même dissolvant il se présente sous forme de petites aiguilles blanches, fondant en dégageant de l'anhydride carbonique et en donnant de l'acide 3-4 diméthoxy-phényl-orthotolylβ^2-propionique, à partir de 177° sur le bain de mercure.

Titrage :

Substance	0 gr. 2817;
Equivalent en SO^4H^2.....	0 gr. 07998

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{20}O^6$:
Poids moléculaire	345,1	344

Combustion :

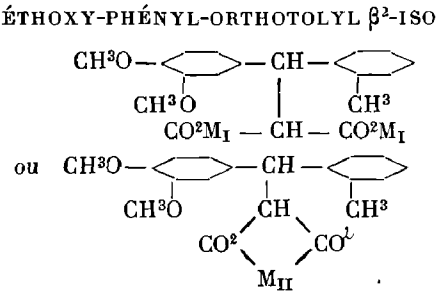
Substance : 0 gr. 2113. — CO^2 : 0 gr. 5118. — H^2O : 0 gr. 1124

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{20}O^6$:
C	66,05	66,27
H	5,91	5,81

SELS DE L'ACIDE

3-4 DIMÉTHOXY-PHÉNYL-ORTHOTOLYL β^2-ISOSUCCINIQUE :



Sel d'Argent. — Précipité blanc, floconneux.

Dosage d'Argent :

Substance..... 0 gr. 2478 ; Argent : 0 gr. 0953

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{18}O^6Ag^2$:
Ag	38,45	38,70

Sel de Sodium. — Dans une solution alcoolique de 6 gr. d'acide 3-4 diméthoxy-phényl-orthotolyl β^2-isosuccinique, on verse une solution de 0 gr. 9 de sodium dans l'alcool ; il se forme une bouillie de cristaux blancs, très petits, de sel de sodium, presque insoluble dans l'alcool absolu. On fait recristalliser ce corps deux fois dans un mélange d'alcool et d'eau.

Dosage de Sodium :

Substance..... 0 gr. 2885 ; SO^4Na^2 : 0 gr. 1037

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{18}O^6Na^2$:
Na	11,64	11,85

Sel de Calcium. — A une solution aqueuse de 0 gr. 6 de sel de sodium on ajoute une solution aqueuse de 0 gr. 2 de chlorure de calcium : on obtient de petites aiguilles blanches de sel de calcium.

Dosage de Calcium :

Substance ..... 0 gr. 2845 ; SO^4Ca : 0 gr. 0997

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{18}O^6Ca$:
Ca	10,30	10,47

Sel de Baryum. — Si à une solution dans l'eau distillée de 0 gr. 5 de sel de sodium on ajoute une solution de 0 gr. 5 d'azotate de baryum, il se produit de petits cristaux blancs de sel de baryum.

Dosage de Baryum :

Substance ..... 0 gr. 2905 ; SO^4Ba : 0 gr. 1397,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{18}O^6Ba$:
Ba	28,27	28,60

Sel de Magnésium. — On dissout 0 gr. 7 de sel de sodium dans une petite quantité d'eau distillée et on ajoute à la solution une autre solution aqueuse de 0 gr. 3 de sulfate de magnésium. Il se forme de petits cristaux blancs de sel de magnésium.

Dosage de Magnésium :

Substance ..... 0 gr. 3317; MgO : 0 gr. 0351,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{18}O^6Mg$:
Mg	6,34	6,55

Sel de Plomb. — En versant une solution de 0 gr. 4

d'azotate de plomb dans une solution de 0 gr. 4 de sel de sodium, il se forme un précipité blanc floconneux de sel de plomb.

Dosage de Plomb :

Substance..... 0 gr. 2917 ; SO^4Pb : 0 gr. 1594,

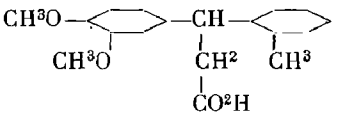
soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{18}O^6Pb$:
Pb	37, 33	37,70

---

4. — ACIDE

3-4 DIMÉTHOXY-PHÉNYL-ORTHOTOLYL β^2-PROPIONIQUE :



On chauffe un mélange de 7 gr. d'acide malonique et de 7 gr. de 3-4 diméthoxy-phényl-orthotolyl carbinol dans un bain d'acide sulfurique à 150°-190°. Il se dégage de l'anhydride carbonique et la masse se colore en jaune puis en marron foncé. Au bout d'une demi-heure, on cesse de chauffer et on soumet le produit de la réaction à l'action de la soude. La plus grande partie se dissout. On filtre et la solution limpide donne, par addition d'acide chlorhydrique, un précipité blanc d'acide 3-4 diméthoxy-phényl-orthotolyl β^2-propionique pesant 6 gr. 50 après dessiccation.

Cet acide est soluble dans l'alcool et la benzine. Dissous dans un mélange chaud de benzine et d'éther de pétrole il cristallise par refroidissement en gros prismes incolores. Après deux cristallisations il fond en tube étroit à 113°-114°.

J'ai également isolé ce corps en décomposant l'acide 3-4 diméthoxy-phényl-orthotolyl β^2-isosuccinique. 2 gr.

de ce dernier corps fondus dans un bain d'acide sulfurique à 180°-200° dégagent de l'anhydride carbonique. Au bout d'un quart d'heure la réaction est complète et le liquide incolore qui reste, dissous dans l'alcool absolu bouillant, cristallise par refroidissement en prismes identiques aux précédents.

Titrage :

Substance ..... 0 gr. 3112 ;
Equivalent en SO^4H^2..... 0 gr. 05084

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{20}O^4$:
Poids moléculaire	299,9	300

Combustion :

Substance : 0 gr. 1971. — CO^2 : 0 gr. 5182. H^2O : 0 gr. 1232

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{20}O^4$:
C.....	71,70	72,00
H.....	6,94	6,66

Sel d'Argent. — Obtenu sous forme de précipité blanc gélatineux se rassemblant dans l'eau chaude et prenant une légère coloration marron à l'étuve.

Dosage d'Argent :

Substance ..... 0 gr. 2787 ; Argent : 0 gr.0735

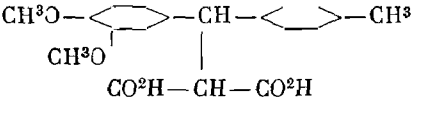
soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pc $C^{18}H^{19}O^4Ag$:
Ag	26,37	26,53

---

5. — Acide

3-4 DIMÉTHOXY-PHÉNYL-PARATOLYL β^2-ISOSUCCINIQUE :



On porte au bain-marie 10 gr. de 3-4 diméthoxyphényl-paratolyl carbinol et 10 gr. d'acide malonique. Le

mélange se colore en rouge sang en se liquéfiant. Au bout d'une heure et demie la masse est dure, spongieuse et rouge foncé. On la traite par une lessive de soude chaude et on ajoute à la solution filtrée de l'acide chlorhydrique qui donne un précipité blanc d'acide 3-4 diméthoxy-phényl-paratolyl β^2-isosuccinique pesant 8 gr.

Ce corps est soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il est presque insoluble dans l'éther de pétrole. Pour l'obtenir cristallisé on le dissout dans de l'éther anhydre additionné de quelques gouttes d'alcool absolu. Après deux cristallisations on a de petites aiguilles soyeuses, blanches, enchevêtrées. Elles fondent à partir de 185° sur le bain de mercure en dégageant de l'anhydride carbonique et en produisant l'acide 3-4 diméthoxy-phényl-paratolyl β^2-propionique.

Titrage :

Substance	0 gr. 3000 ;
Equivalent en SO^4H^2.....	0 gr. 0851,

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{20}O^6$:
Poids moléculaire	345,4	344

Combustion :

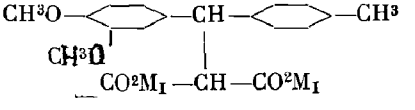
Substance : 0 gr. 2301. — CO^2 : 0 gr. 5563. — H^2O : 0 gr. 1212.

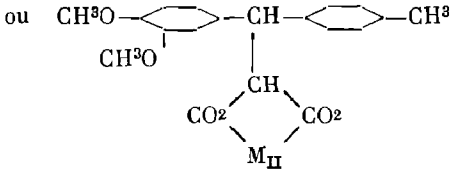
soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{20}O^6$:
C.....	65,93	66,27
H.....	5,85	5,81

SELS DE L'ACIDE

3-4 DIMÉTHOXY-PHÉNYL-PARATOLYL β^2-ISOSUCCINIQUE :



ou 

Sel d'Argent. — Précipité blanc floconneux se teintant légèrement en marron rosé sous l'action de la lumière.

Dosage d'Argent :

Substance ..... 0 gr. 2270 ; Argent : 0 gr. 0871,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{18}O^6Ag^2$:
Ag	38,37	38,70

Sel de Sodium. — A une solution dans l'alcool de 5 gr. d'acide 3-4 diméthoxy-phényl-paratolyl β^2-isosuccinique on ajoute 0 gr. 7 de sodium alcoolique. Le sel de sodium précipite à l'état de petits cristaux blancs qu'on fait recristalliser deux fois dans un mélange d'alcool et d'eau.

Dosage de Sodium :

Substance..... 0 gr. 3128 ; SO^4Na^2 : 0 gr. 1131,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{18}O^6Na^2$:
Na	11,71	11,85

Sel de Calcium. — On dissout 0 gr. 6 de sel de sodium dans de l'eau distillée, d'une part ; d'autre part, on prépare une solution de 0 gr. 2 de chlorure de calcium. On réunit les deux liqueurs et le sel de calcium se forme aussitôt en petits cristaux blancs.

Dosage de calcium :

Substance .... 0 gr. 3504 ; SO^4Ca : 0 gr. 1233,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{18}O^6Ca$:
Ca	10,34	10,47

Sel de Baryum. — Si à une solution de 0 gr. 5 de sel de sodium on ajoute une autre solution de 0 gr. 5 d'azotate de baryum, il se produit dans la liqueur un précipité de cristaux blancs de sel de baryum.

Dosage de Baryum :

Substance..... 0 gr. 2775 ; SO^4Ba : 0 gr. 1332,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{18}O^6$ Ba :
Ba	28,22	28,60

Sel de Magnésium. — Quand on verse une solution de 0 gr. 3 de sulfate de magnésium dans une solution de 0 gr. 7 de sel de sodium et qu'on laisse reposer la liqueur quelques minutes, on voit apparaître de fines aiguilles, puis la cristallisation augmente rapidement : c'est le sel de magnésium qui se forme.

Dosage de Magnésium :

Substance ..... 0 gr. 4115 ; MgO : 0 gr. 0439,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{18}O^6$ Mg :
Mg	6,40	6,55

Sel de Plomb. — Ce corps s'obtient sous forme d'un précipité blanc floconneux quand on mélange deux solutions aqueuses de 0 gr. 4 de sel de sodium et de 0 gr. 4 d'azotate de plomb.

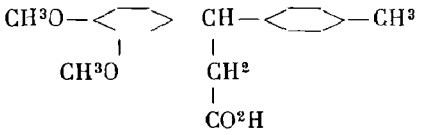
Dosage de Plomb.

Substance ..... 0 gr. 2811 ; SO^4Pb : 0 gr. 1534

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{18}O^6$ Pb :
Pb	37,28	37,70

6. — Acide 3-4 diméthoxy-phényl-paratolyl β^1-propionique :



5 gr. de 3-4 diméthoxy-phényl-paratolyl carbinol et 5 gr. d'acide malonique chauffés pendant une heure dans un bain d'acide sulfurique à 150°-190° fondent en prenant une couleur rouge vif pendant que l'anhydride carbonique se dégage. La coloration vire au marron à la fin de l'opération et le liquide limpide, à reflets fluorescents, cristallise par refroidissement. Il se dissout presque entièrement dans la soude. Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution aqueuse du sel de sodium on obtient un précipité blanc floconneux d'acide 3-4 diméthoxy-phényl-paratolyl β^2-propionique pesant après dessiccation 4 gr. 40.

Cet acide est soluble dans l'alcool et dans la benzine. Il ne se dissout pas dans l'éther de pétrole. On le fait cristalliser deux fois dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole et l'on obtient de petites aiguilles blanches, soyeuses, enchevêtrées, fondant à 135°-136° en tube étroit.

J'ai également préparé cet acide en chauffant à 190°-200° pendant quelques minutes 2 gr. d'acide 3-4 diméthoxy-phényl-paratolyl β^2-isosuccinique qui, à cette température fond en perdant une molécule d'anhydride carbonique et en donnant un liquide incolore qui n'est autre que l'acide monobasique correspondant.

Titrage :

Substance ..... 0 gr. 3571 ;
Equivalent en SO^4H^2..... 0 gr. 05848

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{20}O^4$:
Poids moléculaire	299,2	300

Combustion :

Substance : 0 gr. 2384 ; — CO^2 : 0 gr. 6276. — H^2O : 0 gr. 1431

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{20}O^4$:
C	71,79	72,00
H	6,66	6,66

Sel d'Argent. — Précipité blanc, gélatineux, se colorant en gris acier à la lumière, puis brunissant.

Dosage d'Argent :

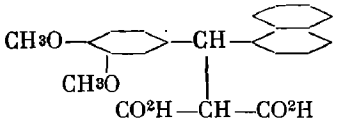
Substance..... 0 gr. 3088 ; Argent : 0 gr. 0813,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{19}O^4Ag$:
Ag	26,32	26,53

---

7. — Acide 3-4 diméthoxy-phényl α-naphtyl β²-isosuccinique :



On chauffe pendant trois heures au bain-marie un mélange de 12 gr. de 3-4 diméthoxy-phényl α-naphtyl-carbinol et de 12 gr. d'acide malonique. La matière fond en se colorant en rouge. Quand la réaction est achevée on a un liquide épais, marron clair, à reflets fluorescents, cristallisant par refroidissement et presque totalement soluble dans la soude. La solution du sel de sodium filtrée puis décomposée par l'acide chlorhydrique donne un précipité floconneux blanc qui, essoré, lavé, séché, pèse 11 gr.

Ce corps est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est très peu soluble dans la benzine et l'éther de pétrole. Pour l'obtenir cristallisé je l'ai dissous dans de la benzine additionnée de quelques gouttes d'acide acétique à chaud. Par refroidissement des cristaux blancs, légers et soyeux d'acide 3-4 diméthoxy-phényl-α-naphtyl β^2-isosuccinique se sont déposés. La même opération répétée deux fois m'a fourni un produit fondant en se décomposant en anhydride carbonique et en acide 3-4 diméthoxy-phényl α-naphtyl β^2-propionique à partir de 144° sur le bain de mercure.

Titrage :

Substance ..... 0 gr. 4933 ;
Equivalent en SO^4H^2..... 0 gr. 1275

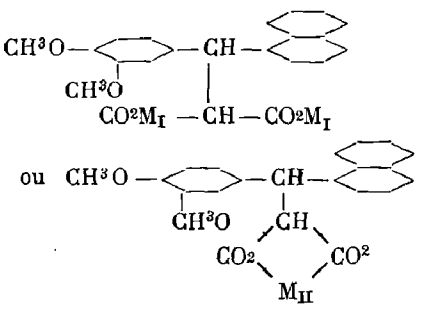
	Trouvé :	Calculé pr $C^{22}H^{20}O^6$:
Poids moléculaire	379,4	380

Combustion :

Substance : 0 gr. 3080 ; — CO^2 : 0 gr. 8084. — H^2O : 0 gr. 1533
soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{22}H^{20}O^6$:
C	69,33	69,47
H	5,35	5,26

SELS DE L'ACIDE
3-4 DIMÉTHOXY-PHÉNYL α-NAPHTYL β^2-ISOSUCCINIQUE :



Sel d'Argent. — Précipité floconneux, blanc.

Dosage d'Argent :

Substance ..... 0 gr. 3068 ; Argent : 0 gr. 1103,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{22}H^{18}O^6Ag^2$:
Ag	35,95	36,36

Sel de Sodium.—On mélange deux solutions alcooliques de 5 gr. d'acide 3-4 diméthoxy-phényl α-naphtyl β^2-isosuccinique et de 0 gr. 7 de sodium. Il se forme aussitôt un précipité cristallisé blanc, de sel de sodium qu'on purifie par deux cristallisations dans un mélange d'alcool et d'eau, car le produit est très soluble dans l'eau mais se dissout difficilement dans l'alcool bouillant.

Dosage de Sodium :

Substance ..... 0 gr. 3171 ; SO^4Na^2 : 0 gr. 1052,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{22}H^{18}O^6Na^2$:
Na	10,74	10,84

Sel de Calcium. — On dissout dans de l'eau distillée 0 gr. 6 de sel de sodium, d'une part, et 0 gr. 2 de chlorure de calcium, d'autre part; en ajoutant la seconde solution à la première on obtient de petits cristaux blancs de sel de calcium.

Dosage de Calcium :

Substance ..... 0 gr. 3585 ; SO^4Ca : 0 gr. 1180,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{22}H^{18}O^6Ca$:
Ca	9,68	9,56

Sel de Baryum. — On prépare une solution de 0 gr. 5 de chlorure de baryum que l'on verse dans une autre solution de 0 gr. 6 de sel de sodium. Il se forme un précipité cristallisé blanc de sel de baryum.

Dosage de Baryum :

Substance ..... 0 gr. 2887 ; SO^4Ba : 0 gr. 1291,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{22}H^{18}O^6Ba$:
Ba	26,29	26,60

Sel de Magnésium. — On réunit deux solutions aqueuses de 0 gr. 7 de sel de sodium et de 0 gr. 3 de sulfate de magnésium. Au bout de quelques instants on voit apparaître de petites aiguilles brillantes de sel de magnésium puis la cristallisation augmente rapidement.

Dosage de Magnésium :

Substance ..... 0 gr. 3876 ; MgO : 0 gr. 0388,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{22}H^{18}O^6Mg$:
Mg	6,00	5,97

Sel de Plomb. — Ce corps se présente sous la forme de flocons blancs quand on mélange deux solutions aqueuses de 0 gr. 5 de sel de sodium et de 0 gr. 5 d'azotate de plomb.

Dosage de Plomb :

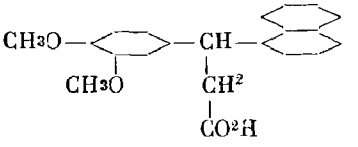
Substance ..... 0 gr. 2901 ; SO^4Pb : 0 gr. 1486,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{22}H^{18}O^6Pb$:
Pb	34,99	35,38

---

8. — Acide 3-4 diméthoxy-phényl α-naphtyl β²-propionique :



J'ai obtenu ce composé en chauffant pendant une heure et demie, dans un bain d'acide sulfurique à 140°-160°, un mélange de 12 gr. de 3-4 diméthoxy-phényl α-naphtyl carbinol et de 12 gr. d'acide malonique. La

masse fond d'abord en prenant une couleur rouge marron et dégage de l'anhydride carbonique ; elle devient marron clair à la fin de l'opération et durcit en cristallisant par refroidissement. Elle est presque entièrement soluble dans la soude. La solution sodique filtrée, additionnée d'acide chlorhydrique donne un précipité d'acide 3-4 diméthoxy-phényl α-naphtyl β^2-propionique floconneux, blanc, pesant, après dessiccation, 11 gr.

Ce corps est soluble dans l'alcool et dans la benzine. Après trois cristallisations successives dans la benzine il se présente sous forme de beaux cristaux incolores devenant blanc mat à l'étuve et fondant en tube étroit à 147°-148°.

Je l'ai également préparé en décarboxylant l'acide 3-4 diméthoxy-phényl α-naphtyl β^2-isosuccinique. 3 gr. de ce dernier acide chauffés pendant un quart d'heure à 150°-160° perdent de l'anhydride carbonique et donnent un liquide limpide cristallisant en solution benzénique : c'est l'acide monobasique précédemment décrit.

Titrage :

Substance ..... 0 gr. 4211 ;
Equivalent en SO^4H^2 .... 0 gr. 0614

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{20}O^4$:
Poids moléculaire	335,6	336

Combustion :

Substance : 0 gr. 2575. — CO^2 : 0 gr. 7077. — H^2O : 0 gr. 1389, soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{20}O^4$:
C	74,95	75,00
H	5,99	5,95

Sel d'Argent. — Blanc, floconneux.

Dosage d'Argent :

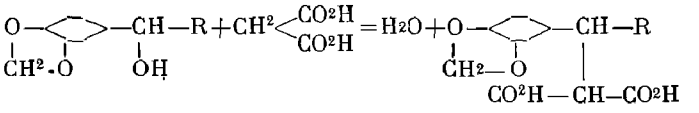
Substance ..... 0 gr. 4891 ; Argent : 0 gr. 1180, soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{19}O^4Ag$:
Ag	24,12	24,37

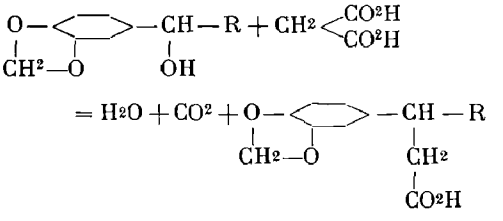
CHAPITRE III

Acides résultant de l'action de l'acide malonique sur les carbinols secondaires diarylés méthylène 3-4 dioxy-substitués dans un noyau.

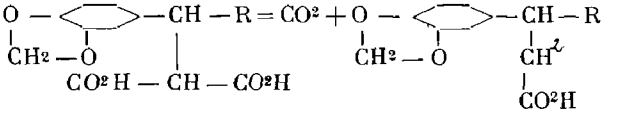
L'acide malonique chauffé au bain-marie avec les carbinols secondaires diarylés méthylène 3-4 dioxy-substitués dans un noyau donne des acides bibasiques par élimination d'eau :



Si on opère à température plus élevée (entre 150° et 210°), il y a perte d'eau, d'anhydride carbonique et formation d'acide monobasique :



Les acides bibasiques fondus dégagent de l'anhydride carbonique et donnent les acides monobasiques correspondants :



J'ai étudié l'action de l'acide malonique sur 4 carbinols de cette série :

1° *Le méthylène 3-4 dioxy-benzhydrol ;*

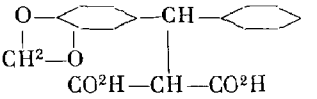
2° *Le méthylène* 3-4 *dioxy-phényl-orthotolyl carbinol ;*
3° *Le méthylène* 3-4 *dioxy-phényl-paratolyl carbinol ;*
4° *Le méthylène* 3-4 *dioxy-phényl α-naphtyl carbinol.*

Ces carbinols ont été préparés selon la méthode de M. Grignard en faisant réagir le pipéronal en solution dans l'éther anhydre, successivement sur les bromures de magnésium-phényl, — orthotolyl, — paratolyl, — α-naphtyl.

J'ai ainsi obtenu quatre acides bibasiques et quatre acides monobasiques résultant de l'une ou l'autre des trois équations ci-dessus.

---

1. — Acide
Méthylène 3-4 dioxy-diphényl β²-isosuccinique



Si on chauffe un mélange de 20 gr. d'acide malonique et de 20 gr. de méthylène 3-4 dioxy-benzhydrol, au bain-marie, la masse fond en un liquide épais, jaune clair. On remue fréquemment le produit avec un agitateur et au bout de trois heures on a un liquide sirupeux marron, que l'on soumet à l'action d'une lessive de soude. Par filtration on obtient une solution limpide, tandis qu'une substance gommeuse reste sur le filtre. La solution sodique traitée par un excès d'acide chlorhydrique donne un liquide laiteux qui, abandonné pendant douze heures laisse déposer de petites aiguilles blanches. Ces cristaux, séparés par filtration à la trompe, lavés à l'eau et séchés, constituent l'acide méthylène 3-4 dioxy-diphényl β²-isosuccinique (Poids : 6 gr.)

Les rendements sont faibles ; ils sont meilleurs si on chauffe plus longtemps le mélange d'acide malonique et

de carbinol au bain-marie ; ils sont plus satisfaisants encore si on fait la réaction en milieu acétique. C'est ainsi qu'un mélange de 23 gr. de carbinol, de 23 gr. d'acide malonique et de 25 gr. d'acide acétique chauffé au bain-marie pendant deux heures et demie a donné 16 gr. d'acide méthylène 3-4 dioxy diphényl β^2-isosuccinique.

Ce corps se dissout très difficilement dans la benzine ; il est presque insoluble dans l'éther de pétrole ; il est un peu soluble dans l'eau bouillante et se dissout très facilement dans l'éther et dans l'alcool. On peut l'obtenir cristallisé en le dissolvant dans un mélange d'alcool et d'eau à volumes égaux ou encore dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole. On a alors de petites aiguilles blanches fondant en perdant de l'anhydride carbonique et en donnant l'acide monobasique correspondant à partir de 141°.

Titrage :

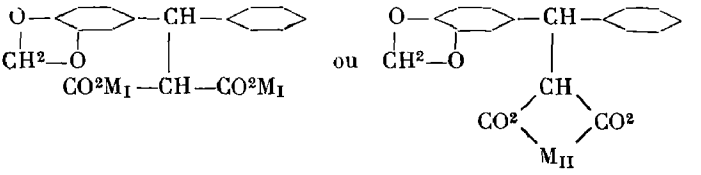
Substance	0 gr. 2385 ;	
Equivalent en SO^4H^2.....	0 gr. 07441	
	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{14}O^6$:
	314,1	314

Combustion :

Substance : 0 gr. 2085. — CO^2 : 0 gr. 4940. — H^2O : 0 gr. 0870, soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{14}O^6$:
C	64,61	64,96
H	4,63	4,45

Sels de l'acide méthylène 3-4 dioxy-diphényl β²-isosuccinique :



Sel d'Argent. — Flocons blancs.

Dosage d'Argent :

Substance ..... 0 gr. 3430 ; Argent : 0 gr. 1397,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{12}O^6Ag^2$:
Ag	40,72	40,90

Sel de Sodium. — On dissout 9 gr. d'acide méthylène 3-4 dioxy-diphényl β²-isosuccinique dans 50cm³ d'alcool. A cette solution on ajoute une autre solution alcoolique de 1 gr. 5 de sodium : un précipité blanc cristallisé se forme aussitôt. Après deux cristallisations successives dans un mélange d'alcool et d'eau, on a le sel de sodium à l'état de pureté.

Dosage de Sodium :

Substance ..... 0 gr. 2987 ; SO^4Na^2 : 0 gr. 1172,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{12}O^6Na^2$:
Na	12,71	12,84

Sel de Calcium. — Dans une solution aqueuse de 0 gr. 7 de sel de sodium, on verse une solution de 0 gr. 3 de chlorure de calcium dans l'eau distillée. Des cristaux blancs microscopiques prennent aussitôt naissance. Le sel de calcium ainsi obtenu est peu soluble dans l'eau bouillante.

Dosage de Calcium :

Substance ..... 0 gr. 3075 ; SO^4Ca : 0 gr. 1145,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{12}O^6Ca$:
Ca	10,95	11,36

Sel de Baryum. — A une solution dans l'eau distillée de 0 gr. 7 de sel de sodium on ajoute une autre solution d'azotate de baryum (0 gr. 6). Il se forme immédiatement un précipité de cristaux blancs de sel de baryum.

Dosage de Baryum :

Substance ..... 0 gr. 3310 ; SO^4Ba : 0 gr. 1708,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{12}O^6Ba$:
Ba	30,34	30,51

Sel de Magnésium. — On dissout dans de l'eau distillée 0 gr. 7 de sel de sodium, d'une part et 0 gr. 3 de sulfate de magnésium, d'autre part. On mélange les deux solutions ; aucun précipité ne se forme. La liqueur, qui mesure un volume d'environ 40 cm³, est évaporée lentement au bain-marie. Quand elle est réduite de moitié, des cristaux apparaissent. On la laisse alors refroidir et la cristallisation augmente rapidement ; on essore à la trompe le sel de magnésium formé, on le lave à l'eau distillée et on le sèche à l'étuve à 105° pendant une heure.

Dosage de Magnésium :

Substance ..... 0 gr. 3527 ; MgO : 0 gr.0400,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{12}O^6Mg$:
Mg	7,17	7,14

Sel de Plomb. — Si dans une solution de 0 gr. 6 de sel de sodium on verse une solution de 0 gr. 6 d'azotate de plomb, on obtient un précipité blanc floconneux de sel de plomb.

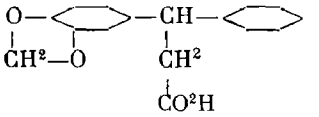
Dosage de Plomb :

Substance ..... 0 gr. 5100 ; SO^4Pb : 0 gr. 2955,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{12}O^6Pb$:
Pb	39,58	39,88

2. — Acide
Méthylène 3-4 dioxy-diphényl β^2-propionique :



Cet acide a été obtenu par M. Fosse (1) en chauffant dans un bain d'acide sulfurique à 135°-165° un mélange d'acide malonique et de méthylène 3-4 dioxy-diphényl carbinol.

Je l'ai également préparé en décarboxylant l'acide méthylène 3-4 dioxy-diphényl β^2-isosuccinique. 2 gr. de ce dernier corps sont portés à 160°-170° pendant quelques minutes. Le produit fond en donnant de l'anhydride carbonique. Quand le dégagement gazeux cesse, on arrête la réaction. Par refroidissement, on a une substance vitreuse, incolore, qui n'est autre que l'acide méthylène 3-4 dioxy-diphényl β^2-propionique.

Ce composé se dissout facilement dans la benzine et dans l'alcool, à chaud. Il est peu soluble dans l'éther et presque insoluble dans l'éther de pétrole. Dissous dans la benzine bouillante, il se présente, par refroidissement, sous forme de belles aiguilles brillantes fondant à 155°-156°.

Titrage :

Substance ..... 0 gr. 3132
Equivalent en SO^4H^2 ..... 0 gr. 05675

	Trouvé :	Calculé pr $C^{16}H^{14}O^4$:
Poids moléculaire.....	270,4	270

Sel d'Argent. — Précipité blanc, floconneux.

Dosage d'Argent :

Substance.... 0 gr. 2773 ; Argent : 0 gr. 0791,

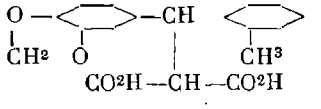
(1) *C. R. de l'Ac. des Sc.*, décembre 1905, p. 914.

soit en centièmes :

Trouvé :	Calculé pr $C^{16}H^{13}O^4Ag$:
28,52	28,64

---

3. — Acide méthylène 3-4 dioxy-phényl-orthotolyl β^2-isosuccinique :



J'ai obtenu cet acide en chauffant pendant trois heures au bain-marie un mélange de 20 gr. d'acide malonique et de 20 gr. de méthylène 3-4 dioxy-phényl-orthotolyl carbinol. En fondant, le mélange se colore en jaune clair ; à la fin de l'opération la masse a l'aspect d'un sirop marron épais. On dissout l'acide formé dans une lessive de soude ; le résidu insoluble dans les alcalis est assez abondant. La solution sodique, après filtration, est décomposée par l'acide chlorhydrique : des cristaux blancs, légers, d'acide méthylène 3-4 dioxy-phényl-orthotolyl β^2-isosuccinique se déposent lentement. Au bout de vingt-quatre heures on essore ces cristaux à la trompe, on les lave et on les sèche. (Rendement : 6 gr.)

On obtient des résultats meilleurs en ajoutant au mélange d'acide malonique et de carbinol une quantité égale d'acide acétique. 5 gr. de carbinol, 5 gr. d'acide malonique et 10 gr. d'acide acétique chauffés au bain-marie pendant deux heures ont donné 3 gr. 2 d'acide.

La réaction est encore plus rapide et les rendements sont meilleurs quand on remplace l'acide acétique par l'acide trichloracétique. Si on porte au bain-marie 20 gr. d'acide malonique, 20 gr. de carbinol et 20 gr. d'acide trichloracétique on a, au bout d'une heure, une masse fluide brune qui, traitée par la soude puis par l'acide

chlorhydrique donne 16 gr. 5 d'acide méthylène 3-4 dioxy-phényl-orthotolyl β^2-isosuccinique un peu coloré en jaune.

Ce corps est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout difficilement dans la benzine et est presque insoluble dans l'éther de pétrole. On le fait cristalliser en le dissolvant dans l'éther anhydre additionné d'un peu d'éther de pétrole. En abandonnant la solution à l'évaporation spontanée, de beaux cristaux blancs ne tardent pas à se former. Après une seconde cristallisation, le corps fond en dégageant de l'anhydride carbonique et en produisant l'acide monobasique correspondant, à partir de 183°. On peut le faire cristalliser aussi en le dissolvant dans de la benzine à laquelle on ajoute quelques gouttes d'acide acétique.

Titrage :

Substance ..... 0 gr. 4117 ;
Equivalent en SO^4H^2..... 0 gr. 1230

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^6$:
Poids moléculaire.....	328	328

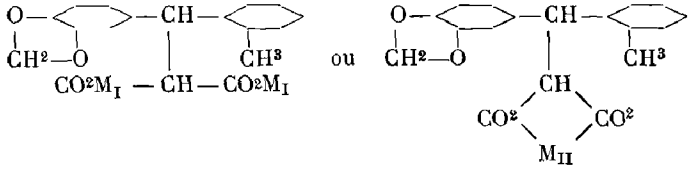
Combustion :

Substance : 0 gr. 2118. — CO^2 : 0 gr. 5104. — H^2O : 0 gr. 0953,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^6$:
C.....	65,72	65,85
H	4,99	4,87

SELS DE L'ACIDE MÉTHYLÈNE
3-4 DIOXY-PHÉNYL-ORTHOTOLYL β^2-ISOSUCCINIQUE



Sel d'Argent. — Précipité blanc floconneux.

Dosage d'Argent :

Substance ..... 0 gr. 4519 ; Argent : 0 gr. 1797,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{14}O^6Ag^2$:
Ag	39,76	39,85

Sel de Sodium. — On dissout 8 gr. d'acide méthylène 3-4 dioxy-phényl-orthotolyl β^2-isosuccinique dans 50 cm³ d'alcool et on verse dans cette liqueur une solution alcoolique de 1 gr. 2 de sodium. Il se forme aussitôt une bouillie de cristaux blancs de sel de sodium. Ce corps, très peu soluble dans l'alcool, cristallise en écailles brillantes quand on le dissout dans un mélange d'alcool et d'eau distillée.

Dosage de Sodium :

Substance ..... 0 gr. 2907 ; SO^4Na^2 : 0 gr. 1103

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{14}O^6Na^2$:
Na	12,29	12,36

Sel de Calcium. — A une solution de 0 gr. 7 de sel de sodium dans 25 cm³ d'eau distillée on ajoute une autre solution aqueuse de 0 gr. 3 de chlorure de calcium : un précipité blanc cristallisé de sel de calcium prend immédiatement naissance.

Dosage de Calcium :

Substance ..... 0 gr. 3112 ; SO^4Ca : 0 gr. 1132,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{14}O^6Ca$:
Ca	10,69	10,92

Sel de Baryum. — On dissout dans de l'eau distillée 0 gr. 7 de sel de sodium, d'une part, et 0 gr. 6 d'azotate de baryum, d'autre part. Si on réunit les deux solutions, le sel de baryum précipite à l'état de petits cristaux blancs.

Dosage de Baryum ;

Substance ..... 0 gr. 2973 ; SO^4Ba : 0 gr. 1481,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{14}O^6$ Ba :
Ba	29,29	29,58

Sel de Magnésium. — Dans une solution de 0 gr. 8 de sel de sodium, on verse une solution de 0 gr. 3 de sulfate de magnésium. On évapore une partie de la liqueur au bain-marie et quand les premiers cristaux apparaissent on la laisse refroidir : le sel de magnésium se dépose alors très vite.

Dosage de Magnésium :

Substance ..... 0 gr. 3713 ; MgO : 0 gr. 0408,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{14}O^6$ Mg :
Mg	6,59	6,85

Sel de Plomb. — Ce dérivé s'obtient à l'état de flocons blancs quand on mélange deux solutions aqueuses de 0 gr. 7 de sel de sodium et de 0 gr. 7 d'azotate de plomb.

Dosage de Plomb :

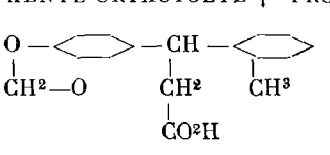
Substance ..... 0 gr. 2801 ; SO^4Pb : 0 gr. 1574,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{14}O^6$ Pb :
Pb	38,39	38,83

---

4. — Acide méthylène 3-4 dioxy-phényl-orthotolyl β^2-propionique.



On obtient ce corps en chauffant dans un bain d'acide sulfurique à 160°-195° pendant une heure un mélange de 10 gr. d'acide malonique et de 10 gr. de méthylène

3-4 dioxy-phényl-orthotolyl carbinol. On constate un abondant dégagement d'anhydride carbonique et l'on a finalement un liquide marron que l'on traite par une lessive de soude. Par filtration on sépare un produit résineux. La solution sodique additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique donne un précipité qui se rassemble en un magma mou durcissant au bout de quelque temps et pesant 7 gr. C'est de l'acide méthylène 3-4 dioxy-phényl-orthotolyl β^2-propionique.

Ce corps est soluble dans l'alcool et dans la benzine. Il est peu soluble dans l'éther et presque insoluble dans l'éther de pétrole. Dissous dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole, il se présente, par évaporation spontanée du dissolvant, sous forme de prismes brillants, transparents. Ces cristaux séchés à l'étuve à 100° pendant une heure fondent sur le bain de mercure à 138°, puis se solidifient et fondent à nouveau à 145°-147°. La première fusion est vraisemblablement due à la présence du dissolvant dans les cristaux, car si on porte de nouveau le corps à l'étuve pendant deux heures (jusqu'à poids constant) à 130° la fusion a lieu à 145°-147°, même si on projette la substance sur le bain de mercure entre 138° et 145°.

J'ai également préparé cet acide en fondant 2 gr. d'acide méthylène 3-4 dioxy-phényl-orthotolyl β^2-isosuccinique dans un bain d'acide sulfurique à 160°. Quand le liquide obtenu ne dégage plus d'anhydride carbonique, on cesse de le chauffer et on obtient une masse vitreuse incolore qui cristallise par addition de benzine et donne une substance identique à l'acide précédemment décrit.

Titrage :

Substance	0 gr. 4247	
Equivalent en SO^4H^2.....	0 gr. 0735	
	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{16}O^4$:
Poids moléculaire.....	283,1	284

Combustion :

Substance : 0 gr. 1811. — CO^2 : 0 gr. 4728. — H^2O : 0 gr. 0921,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{16}O^4$:
C.....	71,59	71,83
H.....	5,65	5,63

Sel d'Argent .— Précipité blanc floconneux.

Dosage d'Argent :

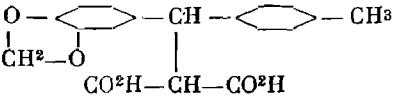
Substance..... 0 gr. 3028 ; Argent : 0 gr. 0829,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{15}O^4Ag$:
Ag.....	27,37	27,62

---

5. — ACIDE MÉTHYLÈNE 3-4 DIOXY-PHÉNYL-PARATOLYL β^2-ISOSUCCINIQUE :



On prépare ce composé en chauffant au bain-marie 20 gr. d'acide malonique et 20 gr. de méthylène 3-4 dioxy-phényl-paratolyl carbinol pendant trois heures. Au bout de quelques minutes la masse fond en se colorant en jaune; finalement on a un liquide marron brun, épais, que l'on soumet à l'action d'une lessive de soude. Après plusieurs filtrations on obtient une liqueur limpide à laquelle on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès. Il se forme un précipité blanc d'acide méthylène 3-4 dioxy-phényl-paratolyl β^2-isosuccinique qui augmente avec le temps. Au bout de vingt-quatre heures on essore, on lave et on sèche le produit qui pèse 9 gr. 50.

Ce corps est très soluble dans l'éther et dans l'alcool. Il se dissout difficilement dans la benzine et est presque insoluble dans l'éther de pétrole. Lorsqu'on le dissout

dans l'eau bouillante, on obtient par refroidissement une liqueur laiteuse dans laquelle se forment bientôt des aiguilles brillantes soyeuses. Après une seconde cristallisation dans de l'eau distillée additionnée de quelques gouttes d'alcool les aiguilles fondent à partir de 180° en dégageant de l'anhydride carbonique et en donnant l'acide monobasique correspondant. Ce corps cristallise très bien aussi dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole ou dans de la benzine additionnée d'un peu d'acide acétique.

Titrage :

Substance ..... 0 gr. 2966 ;
Equivalent en SO^4H^2 ..... 0 gr. 08844

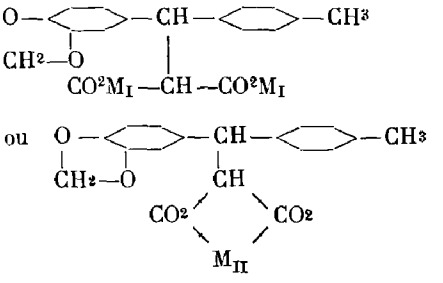
	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^6$:
Poids moléculaire.....	328,6	328

Combustion :

Substance : 0 gr. 2221 ;— CO^2 : 0 gr. 5342. — H^2O : 0 gr. 1019, soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{16}O^6$:
C	65,59	65,85
H	5,09	4,87

Sels de l'acide méthylène 3-4 dioxy-phényl-paratolyl β²-isosuccinique :



Sel d'Argent. — Blanc, floconneux.

Dosage d'Argent :

Substance ..... 0 gr. 2918 ; Argent : 0 gr. 1155,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{14}O^{6}Ag^{2}$:
Ag	39,58	39,85

Sel de Sodium. — A une solution alcoolique de 1 gr. de sodium on ajoute une solution de 6 gr. d'acide méthylène 3-4 dioxy-phényl-paratolyl β^{2}-isosuccinique dans l'alcool. Il se produit un précipité cristallisé blanc de sel de sodium peu soluble dans l'alcool. On le fait recristalliser dans un mélange d'alcool et d'eau distillée.

Dosage de Sodium :

Substance ..... 0 gr. 3213 ; $SO^{4}Na^{2}$: 0 gr. 1210,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{14}O^{6}Na^{2}$:
Na	12,19	12,36

Sel de Calcium. — Dans une solution aqueuse de 0 gr. 7 de sel de sodium on verse une autre solution de 0 gr. 3 de chlorure de calcium. De petits cristaux blancs de sel de calcium se forment aussitôt.

Dosage de Calcium :

Substance ..... 0 gr. 3045 ; $SO^{4}Ca$: 0 gr. 1102,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{14}O^{6}Ca$:
Ca	10,64	10,92

Sel de Baryum. — On prépare une solution de 0 gr. 7 de sel de sodium dans de l'eau distillée ; on dissout d'autre part 0 gr. 6 d'azotate de baryum dans de l'eau distillée. Si on réunit les deux solutions un précipité blanc cristallisé de sel de baryum se forme immédiatement.

Dosage de Baryum :

Substance ..... 0 gr. 2813 ; $SO^{4}Ba$: 0 gr. 1404,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{14}O^{6}$ Ba :
Ba	29,34	29,53

Sel de Magnésium. — On mélange deux solutions aqueuses de 0 gr. 8 de sel de sodium et de 0 gr. 3 de sulfate de magnésium, on évapore au bain-marie la liqueur jusqu'à l'apparition de cristaux et on laisse refroidir : le sel de magnésium se dépose.

Dosage de Magnésium :

Substance ..... 0 gr. 3775 ; MgO : 0 gr. 0422,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{14}O^{6}$ Mg :
Mg	6,70	6,85

Sel de Plomb. — Ce dérivé se présente sous la forme d'un précipité blanc, floconneux, quand on verse une solution aqueuse de 0 gr. 5 d'azotate de plomb dans une autre solution de 0 gr. 5 de sel de sodium.

Dosage de Plomb :

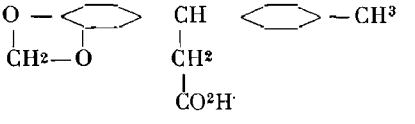
Substance ..... 0 gr. 2731 ; SO^4Pb : 0 gr. 1536,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calcule pr $C^{18}H^{14}O^{6}$ Pb :
Pb	38,42	38,83

---

6. — Acide méthylène 3-4 dioxy-phényl-paratolyl β^2-propionique.



M. Fosse (1) a préparé cet acide en chauffant au bain d'acide sulfurique à 150°-185° un mélange d'acide malonique et de méthylène 3-4 dioxy-phényl-paratolyl carbinol.

---

(1) *C. R. de l'Ac. des Sc.*, décembre 1905, p. 914.

Je l'ai également isolé en décarboxylant l'acide méthylène 3-4 dioxy-phényl-paratolyl β^2-isosuccinique. 3 gr. de cet acide sont chauffés à 180°-195° dans un bain d'acide sulfurique. A cette température la substance fond en un liquide incolore en dégageant de l'anhydride carbonique. Au bout de quelques minutes, la réaction est complète. On dissout le produit obtenu dans la benzine bouillante, et, par évaporation spontanée du dissolvant on a des cristaux blancs, brillants, d'acide méthylène 3-4 dioxy-phényl-paratolyl β^2-propionique, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, presque insolubles dans l'éther de pétrole. Ils fondent à 161°.

Titrage :

Substance ..... 0 gr. 3316 ;
Equivalent en SO^4H^2..... 0 gr. 0571

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{16}O^4$:
Poids moléculaire	284,5	284

Sel d'Argent. — Précipité blanc floconneux.

Dosage d'Argent :

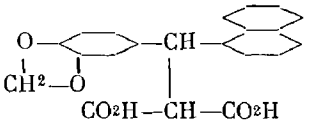
Substance ..... 0 gr. 3341 ; Argent : 0 gr. 0915,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{15}O^4$ Ag :
Ag	27,38	27,62

---

7. — Acide méthylène 3-4 dioxy-phényl α-naphtyl β^2-isosuccinique :



5 gr. d'acide malonique et 5 gr. de méthylène 3-4 dioxy-phényl α-naphtyl carbinol sont chauffés au bain-marie pendant trois heures. On obtient une masse poisseuse, marron, que l'on soumet à l'action d'une lessive de soude.

La majeure partie du produit est insoluble dans les alcalis. La liqueur de soude traitée par l'acide chlorhydrique donne un louche, puis laisse déposer à la longue un précipité blanc d'acide méthylène 3-4 dioxy-phényl α-naphtyl β^2 isosuccinique pesant 1 gr.

L'acide acétique, et surtout l'acide trichloracétique, favorisent la réaction. On peut s'en rendre compte par les résultats suivants :

1° 5 gr. d'acide malonique, 5 gr. de méthylène 3-4 dioxy-phényl α-naphtyl carbinol chauffés deux heures au bain-marie donnent 2 gr. 2 d'acide.

2° 15 gr. d'acide malonique, 15 gr. de carbinol et 15 gr. d'acide trichloracétique chauffés pendant une heure au bain-marie fournissent 14 gr. d'acide.

Ce corps est très soluble dans l'alcool. Il est un peu soluble dans l'éther. Il se dissout difficilement dans la benzine et est presque insoluble dans l'éther de pétrole. Il se dissout à chaud dans de la benzine additionnée de quelques gouttes d'acide acétique et cristallise par refroidissement de la solution. Après plusieurs cristallisations dans ce dissolvant on a de petites aiguilles blanches fondant à partir de 185° sur le bain de mercure en dégageant de l'anhydride carbonique. Le produit se solidifie à nouveau pour fondre, sans décomposition, à 205°-206° (point de fusion de l'acide monobasique correspondant.)

Titrage :

Substance	0 gr. 2774 ;
Equivalent en SO^4H^2	0 gr. 0745,

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{16}O^6$:
Poids moléculaire	364,8	364

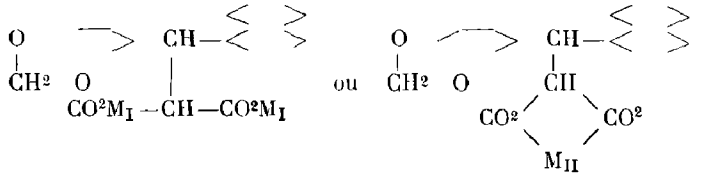
Combustion :

Substance : 0 gr. 2621. — CO^2 : 0 gr. 6626. — H^2O : 0 gr. 1017

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{16}O^6$:
C	68,94	69,23
H	4,31	4,39

Sels de l'acide méthylène 3-4 dioxy-phényl α-naphtyl β²-isosuccinique :



Sel d'Argent. — Blanc floconneux.

Dosage d'Argent :

Substance ..... 0 gr. 3170 ; Argent : 0 gr. 1178,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{14}O^6Ag^2$:
Ag	37,16	37,37

Sel de Sodium. — Si on mélange une solution alcoolique de 7 gr. d'acide méthylène 3-4 dioxy-phényl α-naphtyl β² isosuccinique et une solution alcoolique de 1 gr. de sodium on obtient une masse cristalline, blanche, de sel de sodium, que l'on purifie par une nouvelle cristallisation dans un mélange d'alcool et d'eau.

Dosage de Sodium :

Substance ..... 0 gr. 3005 ; SO^4Na^2 : 0 gr. 1043,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{14}O^6Na^2$:
Na	11,24	11,27

Sel de Calcium. — On obtient le sel de calcium cristallisé, blanc, en versant une solution aqueuse de 0 gr. 3 de chlorure de calcium dans une autre solution aqueuse de 0 gr. 7 de sel de sodium.

Dosage de Calcium :

Substance..... 0 gr. 2831 ; SO^4Ca : 0 gr. 0926

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{14}O^6Ca$:
Ca	9,62	9,95

Sel de Baryum. — Dans une solution aqueuse de 0 gr. 7 de sel de sodium on verse une solution de 0 gr. 5 de chlorure de baryum. Des cristaux blancs, très petits, de sel de baryum se forment aussitôt.

Dosage de Baryum :

Substance ..... 0 gr. 2916 ; SO^4Ba : 0 gr. 1344,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{14}O^6$ Ba :
Ba	27,10	27,45

Sel de Magnésium. — On dissout dans de l'eau distillée 0 gr. 7 de sel de sodium, d'une part, et 0 gr. 3 de sulfate de magnésium, d'autre part ; on réunit les deux solutions. On évapore une partie de la liqueur au bain-marie et quand les premiers cristaux de sel de magnésium apparaissent on laisse refroidir la solution.

Dosage de Magnésium :

Substance ..... 0 gr. 3124 ; MgO : 0 gr. 0326,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{14}O^6$ Mg :
Mg	6,26	6,21

Sel de Plomb. — Une solution aqueuse de 0 gr. 7 de sel de sodium est additionnée d'une autre solution de 0 gr. 7 d'azotate de plomb. Il se produit un précipité floconneux de sel de plomb.

Dosage de Plomb :

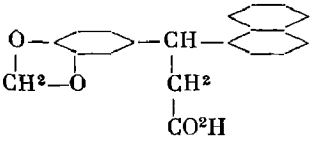
Substance ..... 0 gr. 3026 ; SO^4Pb : 0 gr. 1597,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{14}O^6$ Pb :
Pb	36,05	36,37

---

8. — Acide méthylène 3-4 dioxy-phényl α-naphtyl β²-propionique :



M. Fosse (1) a isolé cet acide en chauffant à 150°-190° pendant un certain temps un mélange d'acide malonique et de méthylène 3-4 dioxy-phényl α-naphtyl-carbinol.

J'ai aussi obtenu ce corps à l'état de pureté et avec des rendements théoriques en décomposant par la chaleur l'acide méthylène 3-4 dioxy-phényl α-naphtyl β²-isosuccinique. 3 gr. de ce produit chauffés à 190°-200° fondent en perdant de l'anhydride carbonique et en donnant un liquide qui durcit aussitôt. C'est l'acide monobasique correspondant.

Il est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout difficilement dans la benzine. Cristallisé d'un mélange de benzine et d'acide acétique il se présente sous forme de petites aiguilles blanches fondant à 205°-206°.

Titrage :

Substance ..... 0 gr. 3205 ;
Equivalent en SO^4H^2..... 0 gr. 0489

	Trouvé :	Calculé pr $C^{20}H^{16}O^4$:
Poids moléculaire	321,1	320

Sel d'Argent. — Flocons blancs.

Dosage d'Argent :

Substance ..... 0 gr. 3507 ; Argent : 0 gr. 0872,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{20}H^{15}O^4Ag$:
Ag	24,86	25,29

(1) *C. R. de l'Ac. des Sc.*, décembre 1905, p. 914.

CHAPITRE IV

Acides résultant de l'action de l'acide malonique sur les carbinols secondaires diarylés paradiméthylamino-substitués dans un noyau.

Les méthodes que j'ai employées pour la préparation des acides bibasiques alkyl-oxy-substitués ne sont plus applicables dans le cas des carbinols paradiméthylaminés. Tous les essais que j'ai tentés conformément aux procédés décrits dans les chapitres précédents sont restés infructueux. Si, en effet, on chauffe, même au bain-marie, en milieu acétique ou non, un mélange de carbinol aminé et d'acide malonique, il y a perte d'anhydride carbonique et formation d'un acide monobasique.

Néanmoins, après quelques tâtonnements, j'ai pu déterminer les conditions de la réaction et obtenir, avec de bons rendements, les acides bibasiques résultant de la combinaison de l'acide malonique avec les carbinols paradiméthylaminés :

1° — 2 gr. d'acide malonique et 2 gr. de paradiméthylamino-phényl α-naphtyl carbinol sont portés au bain-marie pendant une heure. Le mélange prend une coloration rouge sang et forme une masse sirupeuse épaisse qui dégage de l'anhydride carbonique. La coloration rouge s'atténue au bout de quelque temps et passe au vert brun. Finalement on a un produit vitreux, translucide, très faiblement coloré en vert, presque entièrement soluble dans la soude. La solution sodique filtrée, traitée par l'acide acétique donne un abondant précipité gris, qui, lavé, séché, cristallise de la benzine en donnant des aiguilles brillantes fondant à 183°-185°. C'est l'acide monobasique, décrit plus loin.

2° — 2 gr. d'acide malonique, 2 gr. de paradimé-

thylamino-phényl α-naphtyl carbinol et 10 gr. d'acide acétique sont portés au bain-marie pendant une demi-heure. Bientôt la masse se colore en rouge sang puis en vert foncé et dégage beaucoup d'anhydride carbonique. A la fin de l'opération on a un liquide mobile, transparent, à peine coloré en vert. Le produit est entièrement soluble dans une lessive de soude froide. La liqueur sodique, étant bien limpide, est traitée sans filtration préalable par de l'acide acétique en léger excès qui donne un précipité blanc de cristaux microscopiques. La réaction est intégrale et le produit est plus pur que dans le premier cas mais c'est encore de l'acide monobasique.

3° — Ne pouvant obtenir directement l'acide bibasique j'ai essayé de combiner le carbinol au malonate d'éthyle dans l'intention de saponifier le produit de condensation par la potasse alcoolique pour arriver à l'acide cherché. Dans ce but j'ai chauffé, à des températures variant entre 100° et 200°, des mélanges équimoléculaires de carbinol et de malonate d'éthyle ou de 1 molécule de carbinol pour 2 molécules de malonate d'éthyle (1). J'ai toujours obtenu des liquides sirupeux marron ne cristallisant pas dans les dissolvants ordinaires et ne donnant pas d'acides après avoir été traités par la potasse alcoolique.

4° — Pour favoriser la combinaison du carbinol et de l'éther malonique j'ai chauffé au bain-marie un mélange de molécules égales de ces deux corps en présence d'acide trichloracétique. J'ai observé un dégagement d'aldéhyde formique, de chloroforme et d'anhydride carbonique ; le produit de la réaction répandait une forte odeur de diméthylaniline. On fait du reste les mêmes constatations si on chauffe un mélange de car-

(1) Voir note de la page 77.

binol et d'acide trichloracétique. Le carbinol est donc décomposé et la potasse alcoolique ne donne pas d'acide.

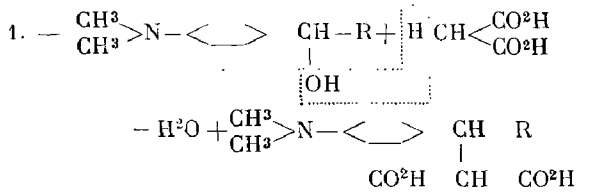
5° — Enfin, à la suite de quelques nouveaux essais, je fus conduit à reprendre cette étude et à opérer à froid en milieu alcoolique. J'ai ainsi obtenu des acides bibasiques parfaitement cristallisés après un contact plus ou moins long (2 à 15 jours) et en assez grande quantité (1).

Il est à remarquer que ces acides, qui ne se forment pas au bain-marie, fondent à des températures supérieures à 100° (124° à 193°) en dégageant de l'anhydride carbonique et en donnant l'acide monobasique correspondant.

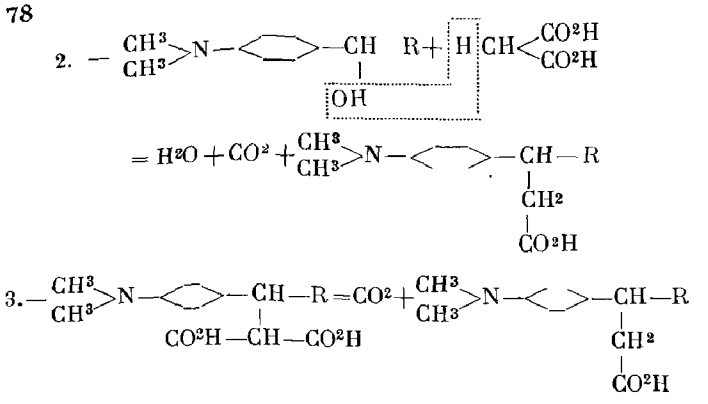
J'ai préparé quatre carbinols paradiméthylamino-substitués dans un noyau en faisant réagir la paradiméthylamino-benzaldéhyde en solution éthérée successivement sur les bromures de magnésium — phényl, — orthotolyl, — paratolyl, — α-naphtyl (méthode de M. Grignard) :

1° *Le paradiméthylamino-benzhydrol ;*
2° *Le paradiméthylamino-phényl-orthotolyl carbinol ;*
3° *Le paradiméthylamino-phényl-paratolyl carbinol ;*
4° *Le paradiméthylamino-phényl α-naphtyl carbinol.*

Chacun de ces carbinols, combiné à l'acide malonique, m'a fourni deux acides résultant de l'une ou l'autre des trois équations suivantes :



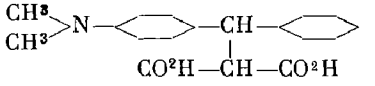
(1) Le malonate d'éthyle et les carbinols aminés, dans les mêmes conditions, ne se combinent pas au bout de 15 jours.



---

1. — Acide

PARADIMÉTHYLAMINO-DIPHÉNYL β^2-ISOSUCCINIQUE :



Dans 100 cm³ d'alcool on dissout 22 gr. 7 (1/10 mol.) de paradiméthylamino-diphényl carbinol et 11 gr. (1/10 mol.) = 10 gr. 4) d'acide malonique. On porte le mélange au bain-marie pendant quelques minutes et on laisse reposer la solution qui est légèrement colorée en bleu. Au bout de 15 jours des cristaux apparaissent ; après agitation, une masse cristalline se forme rapidement. Quelques jours après les cristaux sont essorés à la trompe. On les débarrasse d'une huile verdâtre qui les imprègne par un lavage à l'alcool. (Rendement : 19 gr.) On les dissout ensuite dans une lessive de soude. La liqueur filtrée, traitée par un léger excès d'acide acétique laisse déposer des cristaux blancs, soyeux, d'acide paradiméthylamino-diphényl β^2-isosuccinique.

Ce corps est presque insoluble dans la benzine et l'éther de pétrole. Il est peu soluble dans l'éther et dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant. Après deux cristallisations dans l'alcool, il se présente sous forme

d'aiguilles blanches fondant à partir de 124° sur le bain de mercure en une masse pâteuse qui dégage de l'anhydride carbonique et se solidifie aussitôt en donnant l'acide monobasique correspondant.

Dosage d'Azote :

Substance..... 0 gr. 2561 ; Azote : 9 cm³ 8.

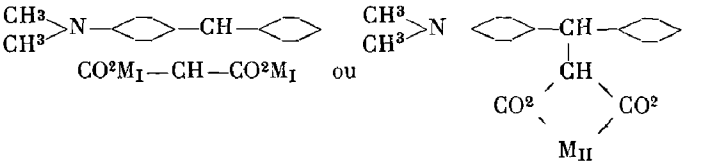
H = 748 m/m. — t = 14°.

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{19}O^4N$:
N.....	4,43	4,47

SELS DE L'ACIDE

PARADIMÉTHYLAMINO-DIPHÉNYL β²-ISOSUCCINIQUE :



Sel d'Argent. — Ce dérivé se présente sous la forme de flocons blancs brunissant rapidement à la lumière.

Dosage d'Argent :

Substance ..... 0 gr. 3113 ; Argent : 0 gr.1266

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{17}O^4N\ Ag^2$:
Ag.....	40,66	40,98

Sel de Sodium. — Dans une solution alcoolique de 8 gr. d'acide paradiméthylamino-diphényl β²-isosuccinique on verse une solution de 1 gr. 3 de sodium dans l'alcool. On obtient une bouillie de cristaux blancs très peu solubles dans l'alcool que l'on fait recristalliser dans un mélange d'alcool et d'eau distillée. C'est le sel de sodium.

Dosage de Sodium :

Substance ..... 0 gr. 2812 ; SO^4Na^2 : 0 gr. 1092,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{17}O^4N\ Na^2$:
Na	12,57.	12,88

Sel de Calcium. — A une solution aqueuse de 0 gr. 7 de sel de sodium on ajoute une autre solution de 0 gr. 3 de chlorure de calcium. Il se produit un précipité blanc cristallisé de sel de calcium.

Dosage de Calcium :

Substance ..... 0 gr. 3215 ; SO^4Ca : 0 gr. 1217,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{17}O^4N\ Ca$:
Ca	11,13	11,39

Sel de Baryum. — Si dans une dissolution de 0 gr. 7 de sel de sodium, on verse une solution aqueuse de 0 gr. 5 de chlorure de baryum, des cristaux blancs de sel de baryum prennent aussitôt naissance.

Dosage de Baryum :

Substance ..... 0 gr. 2925 ; SO^4Ba : 0 gr. 1513,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{17}O^4N\ Ba$:
Ba	30,41	30,58

Sel de Magnésium. — Dans une solution de 0 gr. 8 de sel de sodium on verse une autre solution de 0 gr. 3 de sulfate de magnésium. La liqueur reste limpide pendant plusieurs heures, mais si on la porte au bain-marie, de petites aiguilles brillantes de sel de magnésium se déposent rapidement.

Dosage de Magnésium :

Substance ..... 0 gr. 4830 ; MgO : 0 gr. 0575,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{17}O^4N\ Mg$:
Mg	7,14	7,16

Sel de Plomb. — On prépare une solution de 0 gr. 6 de

sel de sodium dans de l'eau distillée, d'une part, et une autre solution de 0 gr. 6 d'azotate de plomb, d'autre part. On ajoute la seconde solution à la première : un précipité blanc, floconneux, de sel de plomb se produit immédiatement.

Dosage de Plomb :

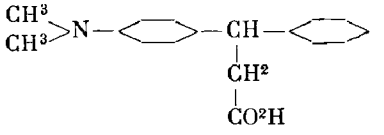
Substance ..... 0 gr. 3741 ; SO^4Pb : 0 gr. 2161

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{17}O^4N$ Pb :
Pb	39,51	39,96

---

2. — Acide paradiméthylamino-diphényl β²-propionique :



Si on chauffe au bain d'acide sulfurique à 120°-140° un mélange d'acide malonique et de paradiméthylamino-benzhydrol, on obtient, comme l'a indiqué M. Fosse (1) l'acide paradiméthylamino-diphényl β²-propionique.

L'expérience m'a montré qu'on peut préparer cet acide en chauffant simplement au bain-marie le mélange de carbinol et d'acide malonique. Le rendement est intégral et le produit est plus pur si la réaction a lieu en milieu acétique. Enfin je l'ai également obtenu en fondant au bain d'acide sulfurique à 150°-170° 3 gr. d'acide paradiméthylamino-diphényl β²-isosuccinique qui, en perdant de l'anhydride carbonique, donnent un liquide marron cristallisant par refroidissement.

Ce corps est peu soluble dans l'éther ; il est assez soluble dans l'alcool et la benzine à chaud et peu soluble

---

(1) *C. R. de l'Ac. des Sc.*, décembre 1905, p. 914.

à froid. Il cristallise de la benzine en cristaux blancs, brillants, fondant à 184°-185°.

Titrage :

Substance ..... 0 gr. 3114 ;
Equivalent en SO^4H^2..... 0 gr. 0573

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{19}O^2N$:
Poids moléculaire	268,8	269

Sels d'argent. — Précipité floconneux, blanc, noircissant très vite à l'air.

Dosage d'Argent :

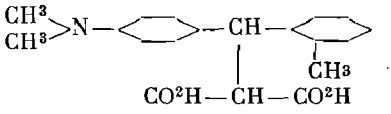
Substance ..... 0 gr. 2913 ; Argent : 0 gr. 0833

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{18}O^2N\,Ag$:
Ag.....	28,59	28,72

---

3. — Acide paradiméthylamino-phényl-orthotolyl β^2-isosuccinique :



Dans 100 cm³ d'alcool ordinaire, on dissout, à la chaleur du bain-marie, 24 gr. 1 (1/10 mol.) de paradiméthylamino-phényl-orthotolyl carbinol et 11 gr. (1/10 mol. = 10 gr. 4) d'acide malonique. On porte le mélange à l'ébullition pendant quelques minutes et on a une liqueur verte qu'on laisse ensuite reposer. Au bout de quatre jours, des cristaux se montrent sur les parois du vase ; on agite la masse pour favoriser le dépôt solide et quelques jours après on la filtre à la trompe. On sépare ainsi des cristaux blancs imprégnés d'une petite quantité d'huile verdâtre que l'on enlève facilement par un lavage

à l'alcool. On obtient 16 gr. d'un produit qui, soumis à l'action d'une lessive de soude se dissout presque entièrement. La solution sodique, un peu louche, est filtrée, puis traitée par l'acide acétique en léger excès. L'acide paradiméthylamino-phényl-orthotolyl β^2-isosuccinique précipite lentement à l'état cristallisé.

Ce corps est presque insoluble dans la benzine et l'éther de pétrole. Il est peu soluble dans l'éther et dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool chaud. Après deux cristallisations dans l'alcool on a de beaux cristaux blancs, brillants fondant en se décomposant à partir de 133° sur le bain de mercure. Cette décomposition donne lieu à un dégagement d'anhydride carbonique et à la formation d'un liquide épais, se solidifiant de suite, qui est l'acide monobasique correspondant.

Dosage d'Azote :

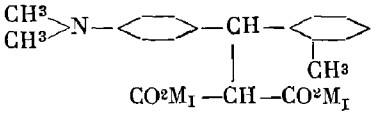
Substance ..... 0 gr. 3262 ; Azote : 13 cm³.

H = 756 m/m. — t = 18°

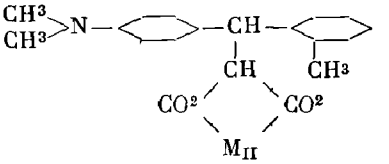
soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{21}O^4N$:
N	4,57	4,28

Sels de l'acide paradiméthylamino-phényl-orthotolyl β^2-isosuccinique :



ou



Sel d'Argent. — Précipité blanc, gélatineux, se rassemblant par la chaleur et brunissant à la lumière.

Dosage d'Argent :

Substance ..... 0 gr. 2633 ; Argent : 0 gr. 1050,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{19}O^4N\,Ag^2$:
Ag	39,87	39,92

Sel de Sodium. — Dans une solution de 7 gr. d'acide paradiméthylamino-phényl-orthotolyl β^2 - isosuccinique dans l'alcool, on verse une solution de 1 gr. 2 de sodium alcoolique. Il se produit aussitôt des aiguilles argentées de sel de sodium très peu solubles dans l'alcool bouillant. Après deux cristallisations dans un mélange d'alcool et d'eau distillée on obtient de belles aiguilles brillantes perdant leur éclat à la dessiccation et donnant une poudre blanche.

Dosage de Sodium :

Substance ..... 0 gr. 2916 ; SO^4Na^2 : 0 gr. 1103,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{19}O^4N\,Na^2$:
Na	12,25	12,39

Sel de Calcium. — A une solution aqueuse de 0 gr. 6 de sel de sodium, on ajoute une autre solution de 0 gr. 2 de chlorure de calcium. De petits cristaux blancs de sel de calcium se déposent.

Dosage de Calcium :

Substance ..... 0 gr. 3080 ; SO^4Ca : 0 gr. 1137,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{19}O^4N\,Ca$:
Ca	10,85	10,95

Sel de Baryum. — On obtient de petits cristaux blancs de sel de baryum en mélangeant deux solutions aqueuses de 0 gr. 6 de sel de sodium et de 0 gr. 4 de chlorure de baryum. Le précipité se forme immédiatement.

Dosage de Baryum :

Substance ..... 0 gr. 2856 ; SO^4Ba : 0 gr. 1433,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{19}O^4N$ Ba :
Ba	29,50	29,65

Sel de Magnésium. — Dans une solution aqueuse de 0 gr. 7 de sel de sodium on verse une solution de 0 gr. 3 de sulfate de magnésium. Des aiguilles brillantes de sel de magnésium se déposent après évaporation partielle de la liqueur au bain-marie.

Dosage de Magnésium :

Substance ..... 0 gr. 3581 ; MgO : 0 gr. 0391,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{19}O^4N$ Mg :
Mg	6,55	6,87

Sel de Plomb. — Ce dérivé a été obtenu sous forme de flocons blancs par addition d'une solution de 0 gr. 5 d'azotate de plomb à une autre solution de 0 gr. 7 de sel de sodium dans l'eau distillée.

Dosage de Plomb :

Substance ..... 0 gr. 2982 ; SO^4Pb : 0 gr. 1678,

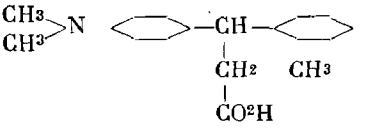
soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{19}O^4N$ Pb :
Pb	38,44	38,90

---

4. — Acide

PARADIMÉTHYLAMINO-PHÉNYL-ORTHOTOLYL β^2-PROPIONIQUE :



On peut préparer cet acide en chauffant au bain-marie

un mélange d'acide malonique et de paradiméthylamino-phényl-orthotolyl carbinol. Mais il est préférable de faire la réaction en présence d'acide acétique : l'opération est plus facile à surveiller car la masse fluide n'est pas soulevée par les bulles d'anhydride carbonique et le rendement est théorique. De plus la combinaison se fait plus rapidement.

5 gr. 8 (1/50 mol.) de paradiméthylamino-phényl-orthotolyl carbinol, 2 gr. 5 (1/50 mol. – 2 gr. 08) d'acide malonique et 10 cm³ d'acide acétique sont portés au bain-marie pendant 45 minutes. La liqueur, vert foncé, produit de l'anhydride carbonique, se décolore peu à peu pour donner un liquide limpide, à peine teinté en vert, entièrement soluble dans la soude. La solution sodique additionnée d'acide acétique donne un précipité blanc d'acide paradiméthylamino-phényl-orthotolyl β^2-isosuccinique, augmentant à la longue. On laisse reposer le tout pendant vingt-quatre heures puis on recueille le précipité qui, lavé, séché pèse 6 gr. 9.

Ce corps est peu soluble dans l'éther et l'éther de pétrole. Il est soluble dans l'alcool et la benzine à chaud. Quand on le fait cristalliser lentement de l'alcool il se présente sous forme de gros cristaux incolores. Dissous dans la benzine les cristaux obtenus sont petits et brillants, après refroidissement du dissolvant. Ils fondent à 158°-160°.

Titrage :

Substance	0 gr. 3630
Equivalent en SO^4H^2	0 gr. 06253

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{21}O^2N$:
Poids moléculaire	284,4	283

Dosage d'Azote :

Substance ..... 0 gr. 2702 ; Azote : 11 cm³,8

H — 768 m/m. — t = 19°

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{21}O^2N$:
N	5,07	4,94

Sel d'Argent. — Précipité blanc floconneux devenant gris ardoise à la lumière.

Dosage d'Argent :

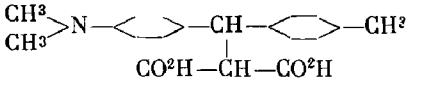
Substance ..... 0 gr. 4513 ; Argent : 0 gr. 1245,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{20}O^2NAg$:
Ag	27,58	27,69

---

5. — Acide paradiméthylamino-phényl-paratolyl β²-isosuccinique :



Dans un ballon de 200 cm³ on introduit 100 cm³ d'alcool, 24 gr. 1 (1/10 mol.) de paradiméthylamino-phényl-paratolyl carbinol, et 11 gr. (1/10 mol. = 10 gr. 4) d'acide malonique ; on porte le mélange à l'ébullition pendant quelques instants. Le carbinol et l'acide malonique entrent en solution et l'alcool se colore en vert. On bouche le ballon et on l'abandonne au refroidissement. Deux jours après on aperçoit des cristaux sur les parois du ballon. On agite le liquide et une bouillie cristalline ne tarde pas à se former. Quelques jours après on essore les cristaux, on les lave avec un peu d'alcool qui dissout et entraîne une substance verdâtre, huileuse.

Le produit, pesant 18 gr. est dissous dans une lessive de soude. La liqueur est filtrée puis décomposée par l'acide acétique qui précipite à l'état cristallisé l'acide paradiméthylamino-phényl-paratolyl β²-isosuccinique.

Les eaux-mères, traitées successivement par la soude et l'acide acétique fournissent encore une petite quantité d'acide moins pur que le précédent.

Ce corps est presque insoluble dans la benzine et l'éther de pétrole. Il est peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther ; il se dissout assez bien dans l'alcool bouillant. Cristallisé deux fois de l'alcool, il se présente sous forme de petits cristaux blancs, fondant à partir de 193° sur le bain de mercure, en dégageant de l'anhydride carbonique et en donnant un liquide marron. Le produit fondu, cristallisant par refroidissement, est l'acide monobasique correspondant.

Dosage d'Azote :

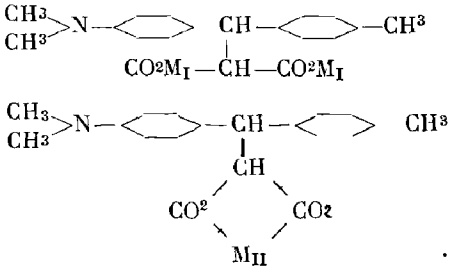
Substance ..... 0 gr. 2973 ; Azote : 11 cm³2

H = 752 m/m. — t = 15°

soit en centièmes :

Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{21}O^4N$:
4,36	4,28

SELS DE L'ACIDE
PARADIMÉTHYLAMINO-PHÉNYL-PARATOLYL
β^2-ISOSUCCINIQUE :



Sel d'Argent. — Précipité blanc, brunissant très vite à la lumière.

Dosage d'Argent :

Substance ..... 0 gr. 3551 ; Argent : 0 gr.1408

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{19}O^4NAg^2$:
Ag	39,65	39,92

Sel de Sodium. — Dans une solution alcoolique de 7 gr. d'acide paradiméthylamino-phényl-paratolyl β^2-isosuccinique on verse une solution alcoolique de 1 gr. de sodium. On obtient une masse de cristaux blancs de sel de sodium. Ce corps est peu soluble dans l'alcool bouillant. On le fait recristalliser en le dissolvant à chaud dans un mélange d'alcool et d'eau.

Dosage de Sodium :

Substance .... 0 gr. 3148 ; SO^4Na^2 : 0 gr. 1180

soit, en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{19}O^4NNa^2$:
Na	12,14	12,39

Sel de Calcium. — On mélange deux solutions aqueuses de 0 gr. 7 de sel de sodium et de 0 gr. 3 de chlorure de calcium. Un précipité blanc, cristallisé, de sel de calcium se forme aussitôt :

Dosage de Calcium :

Substance..... 0 gr. 3616 ; SO^4Ca : 0 gr. 1304,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{19}O^4NCa$:
Ca	10,60	10,95

Sel de Baryum. — On prépare deux solutions dans l'eau distillée de 0 gr. 7 de sel de sodium et de 0 gr. 6 d'azotate de baryum. Dès qu'on ajoute la seconde solution à la première on voit se former un précipité blanc de sel de baryum cristallisé.

Dosage de Baryum :

Substance ..... 0 gr. 2810 ; SO^4Ba : 0,1410,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{19}O^4NBa$:
Ba	29,50	29,65

Sel de Magnésium. — On verse une solution de 0 gr. 8 de sel de sodium dans une solution de 0 gr. 3 de sulfate de magnésium. La liqueur ne se trouble pas, mais si on la porte au bain-marie des cristaux de sel de magnésium se forment.

Dosage de Magnésium :

Substance ..... 0 gr. 3941 ; MgO ; 0 gr. 0428,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{19}O^4NMg$:
Mg	6,51	6,87

Sel de Plomb. — A une solution de 0 gr. 6 de sel de sodium, on ajoute une autre solution de 0 gr. 6 d'azotate de plomb. Il se produit des flocons blancs de sel de plomb.

Dosage de Plomb :

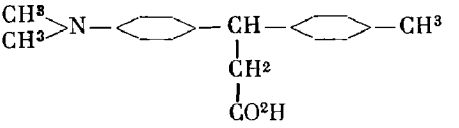
Substance ..... 0 gr. 2927 ; SO^4Pb : 0,1655,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{19}O^4NPb$:
Pb	38,62	38,90

---

6. — Acide paramidéthylamino-phényl-paratolyl β²-propionique :



On chauffe au bain-marie 5 gr. 8 (1/50 mol.) de paradiméthylamino-phényl-paratolyl carbinol et 2 gr. 5 (1/50 mol. = 2 gr. 08) d'acide malonique. Pour les raisons que j'ai déjà données il est plus avantageux d'opérer en présence d'acide acétique. On ajoute donc au mélange 10 cm³ d'acide acétique et on a bientôt un liquide verdâtre produisant des bulles d'anhydride carbonique. Au

bout de quarante minutes on cesse de chauffer et le produit de la réaction qui est fluide, transparent, légèrement coloré en vert, est dissous dans une lessive de soude. La solution sodique filtrée traitée par un léger excès d'acide acétique donne un précipité blanc, grisâtre, d'acide paradiméthylamino-phényl-paratolyl β^2-propionique qui, après lavage à l'eau et dessiccation, pèse 6 gr. 50.

J'ai également préparé cet acide en décarboxylant 3 gr. d'acide paradiméthylamino-phényl-paratolyl β^2-isosuccinique. Ce dernier corps chauffé entre 160° et 198° perd une molécule d'anhydride carbonique et donne un liquide marron qui cristallise par refroidissement. C'est l'acide monobasique.

Il est peu soluble dans l'éther. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans la benzine à chaud, plus difficilement à froid. Il cristallise de la benzine en cristaux blancs, brillants, fondant à 173°-175°.

Titrage :

Substance ..... 0 gr. 3004

Equivalent en SO_4H^2..... 0 gr. 0519

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{21}O^2N$:
Poids moléculaire	283,6	283

Dosage d'Azote :

Substance ..... 0 gr. 2831 ; Azote : 12 cm3,4

H = 768 m/m. — t = 17°

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{21}O^2N$:
N	5,13	4,94

Sel d'Argent. — Précipité blanc se rassemblant en flocons denses, par la chaleur et brunissant rapidement à l'air.

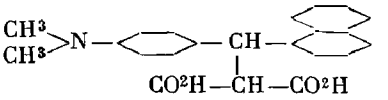
Dosage d'Argent :

Substance..... 0 gr. 3228 ; Argent : 0 gr. 0885,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{20}O^2NAg$:
Ag	27,41	27,69

7. — Acide
PARADIMÉTHYLAMINO-PHÉNYL α-NAPHTYL β²-ISOSUCCINIQUE



On dissout dans 50 cm³ d'alcool 27 gr.7 (1/10 mol.) de paradiméthylamino-phényl α-naphtyl carbinol. On dissout, d'autre part, 11 gr. (1/10 mol. = 10 gr. 4) d'acide malonique dans 50 cm³ d'alcool. On réunit les deux solutions et on porte le tout à l'ébullition pendant quelques instants. On a un liquide marron foncé qu'on laisse reposer. Au bout de vingt-quatre heures des cristaux se sont formés. On agite la masse et on l'abandonne de nouveau pendant plusieurs jours. On recueille les cristaux, on les lave à l'alcool et on les dissout dans une lessive de soude. La solution sodique, filtrée, est traitée par l'acide acétique qui précipite à l'état de cristaux blancs l'acide paradiméthylamino-phényl α-naphtyl β²-isosuccinique. (Rendement : 21 gr. 6).

Ce corps est presque insoluble dans la benzine et l'éther de pétrole. Il est peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther, plus soluble dans l'alcool bouillant d'où il cristallise en petites aiguilles blanches fondant en perdant de l'anhydride carbonique et en donnant un liquide marron clair, à partir de 172°. Ce liquide se solidifie pour fondre ensuite à 183°-185° : c'est l'acide monobasique correspondant.

Dosage d'Azote :

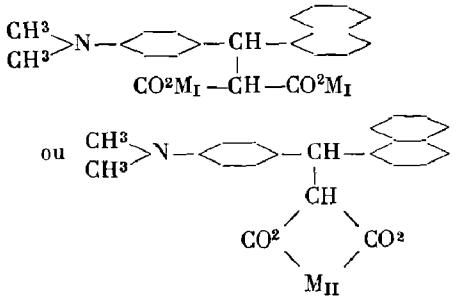
Substance ..... 0 gr. 3612 ; Azote : 12 cm³, 7

H = 760 m/m. — t = 17°

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{22}H^{21}O^4N$:
N	4,07	3,85

SELS DE L'ACIDE
PARADIMÉTHYLAMINO-PHÉNYL α-NAPHTYL
β²-ISOSUCCINIQUE



Sel d'Argent. — Précipité blanc devenant marron à la lumière.

Dosage d'Argent :

Substance ..... 0 gr. 2770 ; Argent : 0 gr. 1034,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{22}H^{19}O^4NAg^2$:
Ag	37,32	37,43

Sel de Sodium. — On mélange deux solutions alcooliques de 6 gr. d'acide paradiméthylamino-phényl α-naphtyl β²-isosuccinique et de 1 gr. de sodium. Un précipité blanc, cristallisé, de sel de sodium se forme aussitôt. On le fait recristalliser deux fois dans un mélange d'alcool et d'eau distillée et on a de beaux cristaux brillants.

Dosage de Sodium :

Substance ..... 0 gr. 2994 ; SO^4Na^2 ; 0 gr. 1027,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{22}H^{19}O^4NNa^2$:
Na	11,11	11,30

Sel de Calcium. — Dans une solution de 0 gr. 7 de sel de sodium on verse une solution aqueuse de 0 gr. 3 de chlorure de calcium. De petits cristaux blancs de sel de calcium se déposent.

Dosage de Calcium :

Substance ..... 0 gr. 3244 ; SO^4Ca : 0 gr. 1113,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{22}H^{19}O^4NCa$:
Ca	10,09	9,97

Sel de Baryum. — On obtient un précipité blanc cristallisé de sel de baryum en versant une solution aqueuse de 0 gr. 5 d'azotate de baryum dans une autre solution aqueuse de 0 gr. 6 de sel de sodium.

Dosage de Baryum :

Substance ..... 0 gr. 2541 ; SO^4Ba : 0 gr. 1180,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{22}H^{19}O^4NBa$:
Ba	27,30	27,51

Sel de Magnésium. — Si à une solution aqueuse de 0 gr. 7 de sel de sodium on ajoute une solution de 0 gr. 3 de sulfate de magnésium la liqueur abandonne bientôt de fines aiguilles incolores de sel de magnésium.

Dosage de Magnésium :

Substance ..... 0 gr. 3586 ; MgO : 0 gr. 0358,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{22}H^{19}O^4NMg$:
Mg	5,98	6,23

Sel de Plomb. — Un précipité blanc, floconneux, de sel de plomb se forme quand on verse une solution de 0 gr. 5

d'azotate de plomb dans une autre solution de 0 gr. 5 de sel de sodium.

Dosage de Plomb :

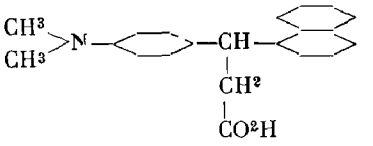
Substance ..... 0 gr. 2827 ; SO^4Pb : 0 gr. 1493,

soit, en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{22}H^{19}O^4NPb$:
Pb	36,07	36,44

---

8. — ACIDE PARADIMÉTHYLAMINO-PHÉNYL α-NAPHTYL β²-PROPIONIQUE :



Cet acide a été obtenu en chauffant au bain d'acide sulfurique vers 140° un mélange d'acide malonique et de paradiméthylamino-phényl α-naphtyl carbinol, par M. Fosse (1). J'ai montré, au début de ce chapitre, qu'on pouvait aussi le préparer, en milieu acétique ou non, en chauffant le mélange au bain-marie.

Je l'ai également isolé en portant 4 gr. d'acide paradiméthylamino-phényl α-naphtyl β²-isosuccinique à 180°-185° pendant quelques minutes. Il y a perte d'anhydride carbonique et formation d'un liquide marron, cristallisant par refroidissement : c'est l'acide monobasique.

Ce corps est soluble à chaud dans l'alcool et dans la benzine. Il est peu soluble dans l'éther et presque insoluble dans l'éther de pétrole. Cristallisé de la benzine il

---

(1) *C. R. de l'Ac. des Sc*, décembre 1905, p. 914.

se présente sous forme de cristaux blancs, légèrement teintés en rose et fondant à 183°-185°.

Titrage :

Substance.....	0 gr. 3125 ;
Equivalent en SO^4H^2.....	0 gr. 0959

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{21}O^2N$:
Poids moléculaire	319,3	319

Sel d'Argent. — Précipité blanc brunissant rapidement.

Dosage d'Argent :

Substance ..... 0 gr. 3007 ; Argent : 0 gr. 0759,

soit, en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{20}O^2N\,Ag$:
Ag	25,24	25,35

CHAPITRE V

Acides résultant de l'action de l'acide malonique sur les carbinols secondaires diarylés paradiméthylamino-substitués dans un noyau et nitro-substitués dans l'autre noyau.

J'ai étudié l'action de l'acide malonique sur deux carbinols paradiméthylaminés dans un noyau et nitrés dans l'autre noyau :

1° *Le paradiméthylamino-phényl-paranitro-phényl carbinol,*

2° *Le paradiméthylamino-phényl-métanitro-phényl carbinol.*

Le premier de ces carbinols a été obtenu selon la méthode indiquée par Albrecht (1). 36 gr. de diméthyl-aniline et 45 gr. de paranitro-benzaldéhyde sont chauffés au bain-marie, au réfrigérant à reflux, pendant quarante heures avec 900 gr. d'acide chlorhydrique concentré. Le produit est ensuite étendu de 4 ou 5 fois son volume d'eau et traité par un excès de soude qui précipite le carbinol à l'état de flocons jaunes, mous, durcissant à la longue. Le précipité est essoré, lavé à l'eau et dissous dans l'éther. La solution éthérée, séchée sur du sulfate de soude anhydre, abandonne par évaporation spontanée du dissolvant des cristaux jaunes, soyeux, de carbinol.

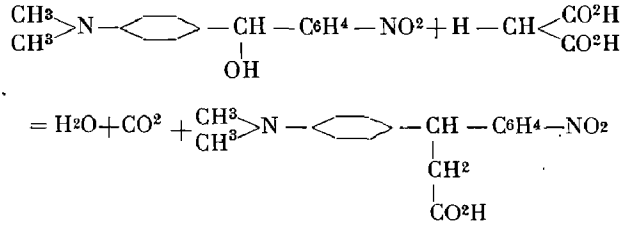
On prépare le second carbinol de la même façon en remplaçant la paranitro-benzaldéhyde par la métanitro-benzaldéhyde.

En faisant réagir l'acide malonique sur ces carbinols à la chaleur du bain-marie, avec ou sans acide acétique, il y a perte d'anhydride carbonique et formation d'acide

(1) *Ber. der deutsch. Chem. Ges.*, t. XXI, p. 3292.

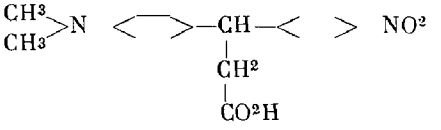
monobasique. Dans le but d'isoler les acides bibasiques correspondants, j'ai essayé la réaction en milieu alcooque à froid et à chaud, en milieu acétique à froid, en milieu acétique et alcoolique à froid et je n'ai pas obtenu de trace d'acide. Toutefois, en milieu alcoolique, après avoir chauffé à l'ébullition pendant cinq heures au réfrigérant à reflux le mélange des substances, j'ai obtenu une très faible quantité d'acide monobasique représentant à peine la cinquième partie de la matière mise en œuvre.

J'ai préparé deux acides monobasiques formés d'après l'équation :



---

1. — Acide paradiméthylamino-phényl-paranitro-phényl β²-propionique :



1° On chauffe au bain-marie pendant une demi-heure un mélange de 1 gr. de paradiméthylamino-phényl-paranitro-phényl carbinol et de 0 gr. 5 d'acide malonique. La masse fond en un liquide sirupeux, boursouflé par des bulles d'anhydride carbonique, et se colorant successivement en vert clair, puis en vert brun et enfin en jaune verdâtre. Par l'action d'une lessive de soude on sépare un résidu résineux insoluble dans les alcalis et on obtient

une liqueur marron rouge qui, additionnée d'acide acétique, donne un précipité jaune grisâtre pesant, après dessiccation, 0 gr. 5.

2° On chauffe également au bain-marie pendant une demi-heure 1 gr. de paradiméthylamino-phényl-paranitro-phényl carbinol, 0 gr. 5 d'acide malonique et 3 gr. d'acide acétique. On a un liquide vert foncé, puis brun verdâtre, dégageant de l'anhydride carbonique. Le produit traité par la soude et ensuite par l'acide acétique donne un précipité jaune, plus pur que dans le premier cas et pesant 1 gr. Il est donc préférable de faire la réaction en présence d'acide acétique.

16 gr. de carbinol (6/100 mol. = 16 gr. 32), 7 gr. d'acide malonique (6/100 mol. = 6 gr. 24) et 40 gr. d'acide acétique ont donné 14 gr. 5 d'acide paradiméthylamino-phényl-paranitro-phényl β^2-propionique.

Ce corps est insoluble dans l'éther de pétrole. Il est un peu soluble dans l'éther. Il se dissout facilement dans la benzine et dans l'alcool à chaud, difficilement à froid. On le dissout une première fois dans la benzine bouillante à laquelle on ajoute un peu de noir animal. La solution, primitivement verdâtre, devient jaune marron après filtration et laisse déposer des cristaux par refroidissement. Après deux autres cristallisations dans l'alcool on a de beaux prismes jaunes d'or, fondant à 179°-180°.

Titrage :

Substance	0 gr. 3236 ;	
Equivalent en SO^4H^2.....	0 gr. 0505	
	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{18}O^4N^2$:
Poids moléculaire	313,9	314

Dosage d'Azote :

Substance.... 0 gr. 2467 ; Azote : 20 cm³
H = 764 m/m. t = 23°

soit, en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{18}O^4N^2$:
N	9,18	8,91

Sel d'Argent. — Précipité floconneux, jaune, devenant brun verdâtre à la lumière.

Dosage d'Argent :

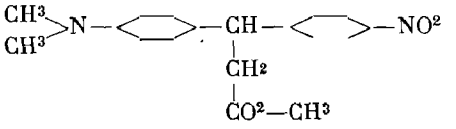
Substance ..... 0 gr. 3422 ; Argent : 0 gr. 0872,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{17}O^4N^2Ag$:
Ag	25,48	25,65

J'ai préparé les éthers méthylique et éthylique de l'acide paradiméthylamino-phényl-paranitro-phényl β^2-propionique, ainsi que les chloroplatinates de ces éthers.

PARADIMÉTHYLAMINO-PHÉNYL-PARANITRO-PHÉNYL β^2-PROPIONATE DE MÉTHYLE :



On dissout 8 gr. d'acide paradiméthylamino-phényl-paranitro-phényl β^2-propionique dans 100 gr. d'alcool méthylique et on ajoute 10 gr. d'acide sulfurique concentré à la solution refroidie qui se décolore partiellement. Quelques jours après on la jette dans une grande masse d'eau (2 à 3 litres) où elle se dissout entièrement. Par addition d'un excès de soude il se forme un précipité jaune, mou, d'éther méthylique.

Ce corps est très soluble dans la benzine et peu soluble dans l'éther de pétrole. Il se dissout facilement dans l'alcool méthylique bouillant et difficilement dans l'alcool méthylique froid. Cristallisé deux fois de ce dernier dissolvant il se présente sous forme de prismes transparents, jaune orangé, fondant à 91°-92°.

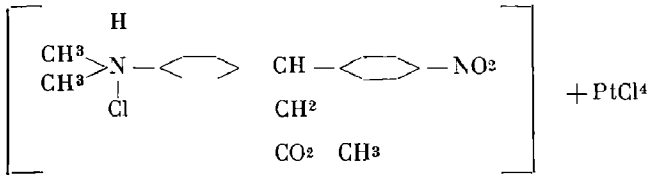
Dosage d'Azote :

Substance... 0 gr. 2787 ; Azote : 20 cm³8
H = 750 m/m ; t = 15°

soit, en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{20}O^4N^2$:
N	8,62	8,53

Chloroplatinate de l'éther méthylique :



On dissout 0 gr. 5 d'éther méthylique dans 10 cm³ d'eau distillée additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On dissout, d'autre part 0 gr. 25 de chlorure de platine dans 10 cm³ d'eau distillée. En réunissant les deux solutions il se forme un précipité floconneux, jaune, de chloroplatinate qui se rassemble en une pâte molle à la chaleur du bain-marie. Après lavage à l'eau et dessication ce corps se présente sous forme d'une masse vitreuse, translucide, marron clair.

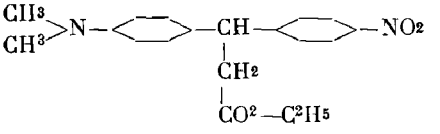
Dosage de Platine :

Substance .... 0 gr. 3641 ; Platine.. 0 gr. 0656,

soit, en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{36}H^{42}O^8N^4Cl^6Pt$:
Pt	18,01	18,29

PARADIMÉTHYLAMINO-PHÉNYL-PARANITRO-PHÉNYL β²-PROPIONATE D'ÉTHYLE :



Dans 100 cm³ d'alcool éthylique, on dissout 6 gr. d'acide paradiméthylamino-phényl-paranitro-phényl β^2-propionique, puis on ajoute, par petites portions, 10 gr. d'acide sulfurique concentré en refroidissant la masse qu'on laisse ensuite reposer pendant plusieurs jours. On la verse alors dans une capsule de porcelaine renfermant environ deux litres d'eau où elle se dissout. On traite la solution par la soude jusqu'à réaction alcaline et on a un précipité de flocons jaunes d'éther éthylique.

Ce corps est très soluble dans l'éther et la benzine. Il est peu soluble dans l'alcool froid. Si on le dissout dans une petite quantité d'alcool chaud il précipite à l'état huileux par refroidissement ; l'huile se redissout par addition d'alcool chaud et le corps cristallise en prismes jaune citron par évaporation spontanée du dissolvant. Après deux cristallisations ces prismes fondent à 48°-49°.

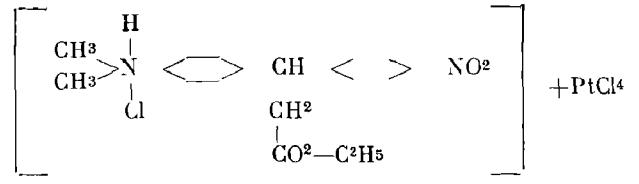
Dosage d'Azote :

Substance ... 0 gr. 2413 ; Azote : 16 cm³,7
H = 754 m/m ; t — 14°

soit, en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{22}O^4N^2$:
N	8,07	8,18

Chloroplatinate de l'éther éthylique :



Dans 10 cm³ d'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on dissout 0 gr. 4 d'éther éthylique et on ajoute à cette solution une autre solution de 0 gr. 2 de chlorure de platine dans 8 cm³ d'eau distillée. Un précipité floconneux, jaune, de chloroplatinate se

forme aussitôt. On filtre à la trompe, on lave le produit à l'eau et on le sèche à l'étuve où il prend bientôt l'état pâteux. On a finalement une masse vitreuse, translucide, marron.

Dosage de Platine :

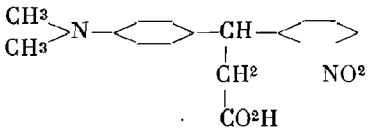
Substance ..... 0 gr. 3905 ; Platine : 0 gr. 0684,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{38}H^{46}O^{8}N^{4}Cl^{6}Pt$:
Pt	17,51	17,82

---

2. — Acide paradiméthylamino-phényl-métanitro-phényl β²-propionique :



Comme pour l'acide précédent, il est aisé de constater que l'on a avantage à faire la réaction en présence d'acide acétique. Le produit obtenu est plus pur et les rendements sont meilleurs que si on chauffe simplement un mélange de carbinol et d'acide malonique.

On porte au bain-marie : 13 gr. (5/100 mol. – 13 gr. 6) de paradiméthylamino-phényl-métanitro-phényl carbinol, 6 gr. d'acide malonique (5/100 mol. = 5 gr. 2) et 35 gr. d'acide acétique. On a un liquide vert foncé dégageant de l'anhydride carbonique. Au bout d'une demi-heure on cesse de chauffer le mélange et on le traite par une lessive de soude qui en dissout la plus grande partie. La solution sodique filtrée, additionnée d'acide acétique en léger excès, abandonne un précipité floconneux, jaune, d'acide paradiméthylamino-phényl-métanitro-phényl β²-propionique pesant 10 grammes.

Ce corps est presque insoluble dans l'éther de pétrole ; il est assez soluble dans l'éther ordinaire. Il se dissout facilement dans l'alcool et la benzine à chaud, plus difficilement à froid. On le dissout d'abord dans la benzine bouillante : la solution verdâtre devient jaune marron par addition de noir animal et après filtration. Des cristaux se déposent. On fait recristalliser le corps dans l'alcool et on a de beaux prismes jaune d'or, fondant à 143°-145°.

Titrage :

Substance ..... 0 gr. 2658 ;
Equivalent en SO^4H^2..... 0 gr. 04137,

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{18}O^4N^2$:
Poids moléculaire	314,8	314

Dosage d'Azote :

I. — Substance... 0 gr. 2385 ; Azote : 18 cm³
H = 768 m/m ; t — 16°
II — Substance... 0 gr. 2163 Azote : 16 cm³,60
H — 766 m/m. t — 16°

soit en centièmes :

		Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{18}O^4N^2$:
N.....	I.	8,89	8,91
	II.	9,01	8,91

Sel d'Argent. — Précipité jaune clair, floconneux, devenant vert brun à la lumière.

Dosage d'Argent :

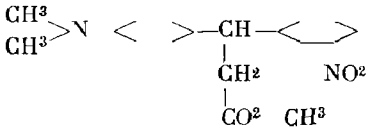
Substance.... 0 gr. 2717 ; Argent : 0 gr. 0696

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{17}H^{17}O^4N^2Ag$:
Ag	25,61	25,65

J'ai préparé les éthers méthylique et éthylique de l'acide paradiméthylamino-phényl-métanitro-phényl β^2-propionique, ainsi que les chloroplatinates de ces éthers.

PARADIMÉTHYLAMINO-PHÉNYL-MÉTANITRO-PHÉNYL β²-PROPIONATE DE MÉTHYLE :



On dissout 6 gr. d'acide paradiméthylamino-phényl-métanitro-phényl β²-propionique dans 100 gr. d'alcool méthylique, et, dans la solution refroidie on verse 10 gr. d'acide sulfurique concentré. Après avoir abandonné le produit pendant quatre jours on y ajoute 2 à 3 litres d'eau. La liqueur, bien limpide, est traitée par la soude jusqu'à réaction alcaline : l'éther méthylique précipite à l'état de flocons jaunes, pâteux, qu'on filtre à la trompe et qu'on lave à l'eau.

Ce corps est très soluble dans la benzine, presque insoluble dans l'éther de pétrole. Dissous dans l'alcool méthylique bouillant il donne, par refroidissement, une huile qui se redissout dès qu'on ajoute une quantité suffisante d'alcool méthylique chaud. L'évaporation spontanée du dissolvant donne lieu à la formation de paillettes brillantes, jaune citron, qui, soumises à une nouvelle cristallisation fondent à 57°-58°.

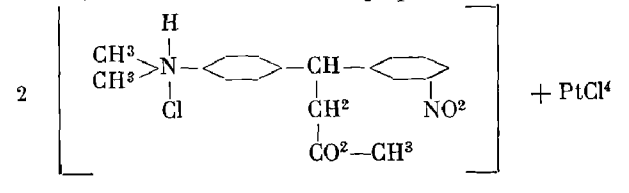
Dosage d'Azote :

Substance.... 0 gr. 2335 ; Azote ; 16 cm³,9
H — 756 m/m ; $t = 14^0$

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{18}H^{20}O^4N^2$:
N.....	8,47	8,53

Chloroplatinate de l'éther méthylique :



On mélange deux solutions de 0 gr. 2 de chlorure de platine dans 8 cm³ d'eau distillée et de 0 gr. 4 d'éther méthylique dans 10 cm³ d'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Des flocons jaunes de chloroplatinate précipitent aussitôt et prennent l'état pâteux à la chaleur du bain-marie. Ils se présentent sous forme d'une masse vitreuse, marron, translucide, après dessiccation.

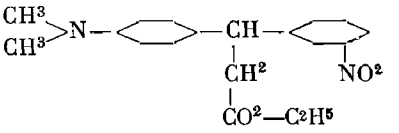
Dosage de Platine :

Substance .... 0 gr. 3128 ; Platine : 0 gr. 0560,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{36}H^{42}O^{8}N^{4}Cl^{6}Pt$:
Pt	17,90	18,29

PARADIMÉTHYLAMINO-PHÉNYL-MÉTANITRO-PHÉNYL β²-PROPIONATE D'ÉTHYLE :



On dissout 5 gr. d'acide paradiméthylamino-phényl-métanitro-phényl β²-propionique dans 100 gr. d'alcool éthylique et on ajoute 10 gr. d'acide sulfurique en refroidissant la solution. Quelques jours après le produit est dissous dans 2 à 3 litres d'eau et traité par un excès de soude qui précipite l'éther éthylique à l'état de flocons jaunes, pâteux.

Ce corps, très soluble dans la benzine et l'éther, cristallise de l'alcool ordinaire par évaporation spontanée du dissolvant. Après deux cristallisations on a des prismes jaunes fondant à 67°-68°.

Dosage d'Azote :

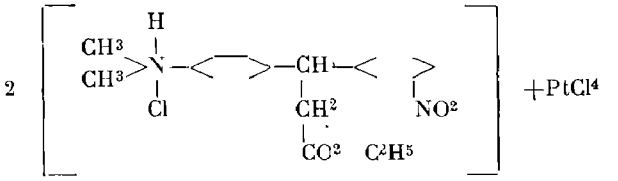
Substance... 0 gr. 2011 : Azote : 14 cm³,4

H = 748 m/m t = 14°,5

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{19}H^{22}O^4N^2$:
N	8,29	8,18

Chloroplatinate de l'éther éthylique :



On dissout 0 gr. 4 d'éther éthylique dans 10 cm³ d'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on verse dans cette solution une autre solution de 0 gr. 2 de chlorure de platine dans 8 cm³ d'eau distillée. Il se forme immédiatement des flocons jaunes de chloroplatinate. Ce corps a l'aspect d'une masse vitreuse, jaune marron, translucide, après dessiccation.

Dosage de Platine :

Substance.... 0 gr. 3735 ; Pt. : 0 gr. 0657,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{38}H^{46}O^8N^4Cl^6Pt$:
Pt	17,59	17,82

CHAPITRE ANNEXE

Etude de quelques dérivés du Xanthydrol et de l'Hydrol de Michler (1).

I. Amides de l'acide xanthyl-acétique.

L'acide malonique réagit sur le xanthydrol, en milieu acétique, à la chaleur du bain-marie, pour donner l'acide xanthyl-malonique (2) :

$$O<\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}>CH-CH<\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}$$

Ce dernier, en solution dans la pyridine, à l'ébullition, perd une molécule d'anhydride carbonique et se transforme en acide xanthyl-acétique (2) :

$$O<\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}>CH-CH^2-CO^2H$$

J'ai préparé 35 gr. d'acide xanthyl-acétique et j'ai étudié, en collaboration avec M. Fosse (3), les combinaisons de cet acide avec quelques amines. La réaction a lieu selon l'équation :

$$O<\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}>CH-CH^2-CO\boxed{OH+H}-NH-R$$

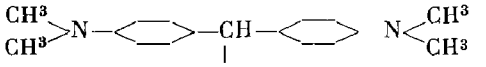
$$=H^2O+O<\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}>CH-CH^2-CO\quad NH-R.$$

---

(1) Afin de simplifier la nomenclature des corps décrits dans ce chapitre, je donnerai le nom de *xanthyl* au diphéno-pyryl, radical du xanthydrol :

$$O<\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}>CH-$$

et le nom d'*hydryl* au tétraméthylparadiamino-benzhydryl, radical de l'hydrol de Michler.

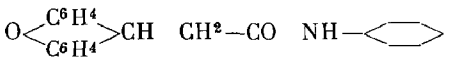


(2) R. Fosse. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, novembre 1906, p. 749.

(3) R. Fosse et L. Baillon. *Bull. Soc., chim.*, novembre 1906, p. 1010.

Toutes les amides ci-dessous ont été préparées en chauffant au bain d'acide sulfurique à 180°-215° pendant une demi-heure environ des mélanges de 3 gr. 6 (3/200 mol.) d'acide xanthyl-acétique et de l'une des amines suivantes (3/200 mol.) : aniline, orthotoluidine, métatoluidine, paratoluidine, α-naphtylamine, β-naphtylamine. On observe dans tous les cas, un dégagement d'eau et un changement de coloration. Le produit de la réaction est ensuite soumis à l'action d'un dissolvant convenable et cristallisé plusieurs fois :

1. — XANTHYL-ACÉTYL-ANILIDE :



Elle est soluble à chaud dans la benzine et dans l'alcool. Cristallisée de ce dernier dissolvant elle se présente sous forme de longues aiguilles blanches fondant à 213°-214°.

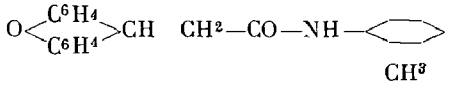
Dosage d'Azote :

Substance ..... 0 gr. 4130 Azote... 16 cm³,5
H = 752 m/m ; t = 16°

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{17}O^2N$:
N	4,60	4,44

2. — XANTHYL-ACÉTYL-ORTHOTOLUIDE :



Ce corps est soluble dans la benzine et dans l'alcool. Par cristallisation dans l'alcool on obtient des aiguilles blanches, soyeuses, fondant à 215°-216°.

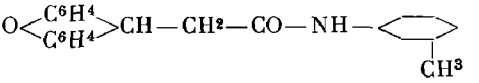
Dosage d'Azote :

Susbtance ..... 0 gr. 4020 ; Azote... 15 cm³,1
H = 752 m/m ; t = 17°

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{22}H^{19}O^2N$:
N	4,31	4,25

3. — Xanthyl-acétyl-métatoluide :



Cette amide, soluble dans l'alcool et la benzine, cristallise de l'alcool ou d'un mélange de benzine et d'éther de pétrole en aiguilles soyeuses, brillantes, fondant à 153°-154°.

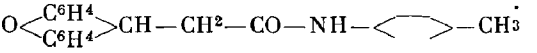
Dosage d'Azote :

Substance... 0 gr. 3915 ; Azote... 14 cm³,9
H = 754 m/m; t = 20°

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{22}H^{19}O^2N$:
N	4,31	4,25

4. — Xanthyl-acétyl-paratoluide :



Elle cristallise de l'alcool en aiguilles blanches, soyeuses, fondant à 204°-205°.

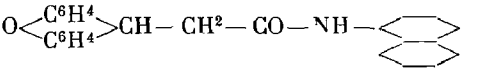
Dosage d'Azote :

Substance... 0 gr. 4160 ; Azote... 14 cm³,8
H = 748 m/m ; t = 14°

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{22}H^{19}O^2N$:
N	4,12	4,25

5. — Xanthyl-acétyl α-naphtylamide :



La xanthyl-acétyl α-naphtylamide cristallise de l'alcool

dans lequel elle est peu soluble, même à chaud, en donnant des aiguilles blanches fondant à 210°-211°.

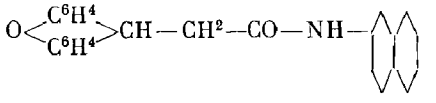
Dosage d'Azote :

Substance..... 0 gr. 4456 ; Azote : 15 cm³
H = 757 m/m ; t = 20°

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{25}H^{19}O^2N$:
N.....	3,83	3,83

XANTHYL-ACÉTYL β-NAPHTYLAMIDE :



Elle est très peu soluble dans l'alcool même bouillant d'où elle cristallise à froid en aiguilles blanc crème fondant à 225°-226°.

Dosage d'Azote :

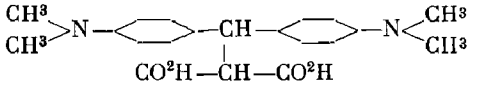
Substance.... 0 gr. 4235 ; Azote : 15 cm³,1
H = 754 m/m ; t = 17°

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{25}H^{19}O^2N$:
N.....	4,10	3,83

II. Ethers de l'acide hydryl-acétique.

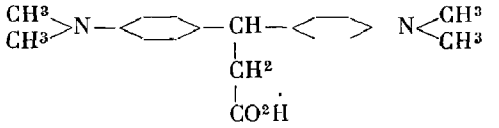
L'hydrol de Michler et l'acide malonique se combinent à froid, en milieu alcoolique, pour donner l'acide hydryl-malonique (1) :



Ce dernier acide, chauffé au bain-marie en présence

(1) R. FOSSE. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CXLIV, p. 643 ; t. CXLVI, p. 1039.

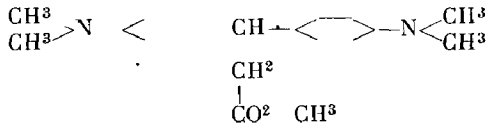
d'acide acétique, perd de l'anhydride carbonique et se transforme en acide hydryl-acétique [1] :



L'acide hydryl-acétique peut être préparé également en portant au bain-marie un mélange d'hydrol de Michler d'acide malonique et d'acide acétique [1].

J'ai étudié les éthers méthylique, éthylique et propylique de cet acide :

1. — Hydryl-acétate de méthyle :



On dissout 8 gr. d'acide hydryl-acétique dans 50 gr. d'alcool méthylique et on ajoute à la solution refroidie 10 gr. d'acide sulfurique. Au bout de vingt-quatre heures le produit est additionné de 2 litres d'eau et traité par la soude jusqu'à réaction alcaline. Un précipité cristallisé, grisâtre, d'éther méthylique prend aussitôt naissance. On filtre à la trompe et on lave l'éther à l'eau. (Rendement : 8 gr.)

Ce dérivé est peu soluble à froid dans l'alcool méthylique. Il est très soluble dans la benzine. Après deux cristallisations dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole, il se présente à l'état de cristaux prismatiques, brillants, transparents, légèrement colorés en jaune marron et fondant à 138°-139°.

---

(1) R. Fosse. *C. R. de l'Ac. des Sc*, t. CXLIV, p. 643 ; et t. CXLIV, p. 1039.

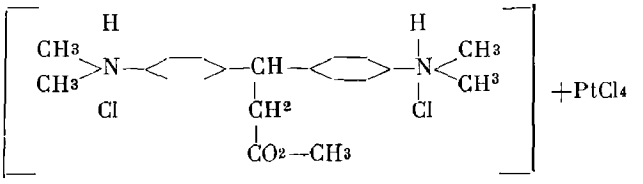
Dosage d'Azote :

Substance.... 0 gr. 2914 ; Azote : 21 cm³,4
H — 752 $^{m}_{m}$; t 10°

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{20}H^{26}O^{2}N^{2}$:
N	8,70	8,58

Chloroplatinate de l'éther méthylique :



On dissout 0 gr. 6 d'éther méthylique dans 10 cm³ d'eau renfermant quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on ajoute une solution de 0 gr. 6 de chlorure de platine dans 12 cm³ d'eau. On a un précipité blanc crème de chloroplatinate qui, essoré, lavé, séché, subit à l'étuve une fusion pâteuse et se présente finalement sous forme d'une masse vitreuse, marron, translucide.

Dosage de platine :

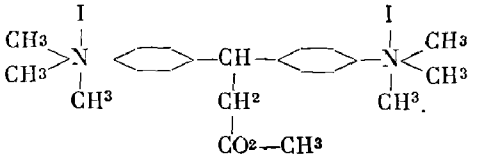
Substance ..... 0 gr. 2730 ; Platine : 0,0726

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{20}H^{28}O^{2}N^{2}Cl^{6}Pt$:
Pt	26,59	26,49

Iodométhylate de l'éther méthylique :

On chauffe pendant deux heures en tube scellé au bain-marie un mélange de 1 gr. 6 (1/100 mol. = 1 gr. 63) d'éther méthylique et de 6 gr. (4/100 mol. = 5 gr. 68) d'iodure de méthyle. Il se forme une masse solide, cristallisée, d'iodométhylate :



Après deux cristallisations dans l'alcool méthylique on obtient de longues aiguilles jaune marron, brillantes, fondant en se décomposant depuis 209° jusqu'à 230° sur le bain de mercure.

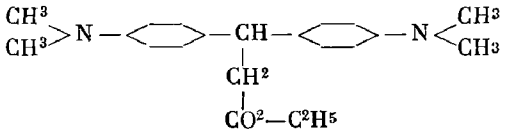
Dosage d'Iode :

Substance..... 0 gr. 4120 ; AgI : 0 gr. 3158,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{22}H^{32}O^2N^2I^2$:
I	41,42	41,63

2. — Hydryl-acétate d'éthyle :



Dans 50 gr. d'alcool éthylique on dissout 7 gr. d'acide hydryl-acétique et on ajoute 10 gr. d'acide sulfurique par petites portions en refroidissant la solution. On laisse reposer le produit pendant vingt-quatre heures et on le traite par l'eau (2 litres environ) et par la soude, jusqu'à réaction alcaline. Il se forme un précipité cristallisé, marron clair, d'éther éthylique qui essoré, lavé, séché, pèse 6 gr. 8.

Après deux cristallisations dans l'alcool ordinaire il se présente sous forme de longs prismes transparents, légèrement teintés en jaune marron, fondant à 87°-88°. L'échantillon soumis à l'analyse, séché à l'étuve à 100° pendant une heure fond et cristallise par refroidissement.

Dosage d'Azote :

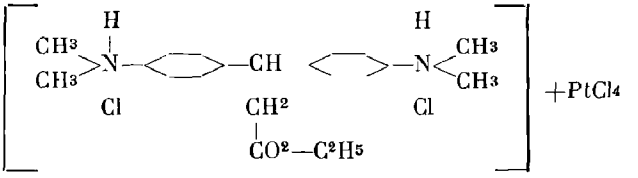
Substance.... 0 gr. 2918 ; Azote : 21 cm³,3
H = 758 m/m ; t = 17°

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{28}O^2N^2$:
N	8,36	8,23

Chloroplatinate de l'éther éthylique :

On dissout 0 gr. 5 d'éther éthylique dans 10 cm³ d'eau distillée additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On ajoute à cette liqueur une solution aqueuse de 0 gr. 5 de chlorure de platine. Il se forme des flocons blanc crème de chloroplatinate :



Ce corps prend l'état pâteux à l'étuve et devient vitreux après dessiccation.

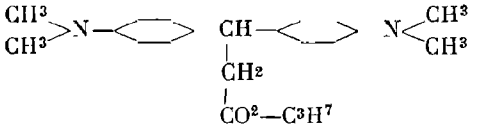
Dosage de platine :

Substance .... 0 gr. 2771 ; Platine : 0 gr. 0726,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{30}O^2N^2Cl^6Pt$:
Pt	26,19	26,00

3. — Hydryl-acétate de propyle :



Dans 50 cm³ d'alcool propylique normal on dissout 5 gr. d'acide hydryl-acétique et on ajoute par petites portions, en refroidissant, 10 gr. d'acide sulfurique. Quelques jours après le produit est étendu d'eau et traité par un excès de soude : un précipité de flocons jaunâtres, pâteux, d'éther propylique se forme aussitôt.

Ce corps est très soluble dans la benzine. Il cristallise en longues aiguilles soyeuses, brillantes, de l'éther de pétrole et fond à 48°-49°.

Dosage d'Azote (du produit fondu) :

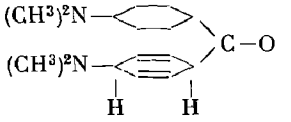
Substance.... 0 gr. 2612 ; Azote : 17 cm³, 9
H 760 m/m ; t = 17°

soit en centièmes :

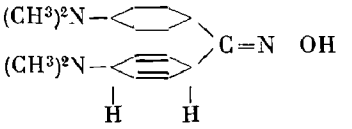
	Trouvé :	Calculé pr $C^{22}H^{30}O^2N^2$:
N	7,95	7,90

III. Action des dérivés méthyléniques monosubstitués sur l'hydrol de Michler.

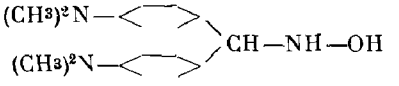
Pour expliquer la combinaison de l'hydrol de Michler avec l'hydroxylamine (réactif des aldéhydes et des cétones, mais non des alcools), Weil (1) admet que l'hydrol a une fonction cétonique :



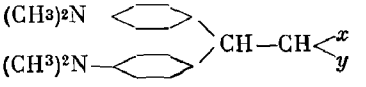
de sorte que le produit de condensation de l'hydrol avec l'hydroxylamine est une oxime :



et non pas une hydroxylamine monosubstituée :



D'un autre côté, M. Fosse (2) a fait réagir l'hydrol sur les dérivés méthyléniques et il a obtenu des corps de formule :



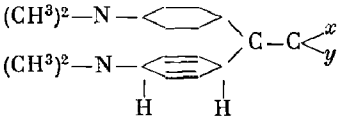
---

(1) *Ber. der. deutsch. Chem. Ges.*, t. XXVII, p. 1404.
(2) *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CXLIV, p. 643 ; t. CXLVI, p. 1039.

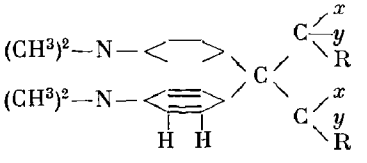
Or, les dérivés méthyléniques s'unissent bien aux aldéhydes :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H+CH^2<^{x}_{y}=H^2O+R-CH=C<^{x}_{y}$$

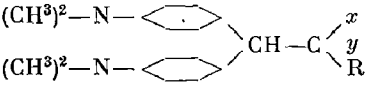
mais jusqu'à ce jour on n'avait pas pu les combiner directement aux alcools. On peut se demander alors si l'hydrol ne se comporte pas aussi comme une cétone (fonction la plus voisine de la fonction aldéhyde) vis-à-vis des dérivés méthyléniques. Les composés obtenus répondraient alors à la formule :



S'il en était ainsi une molécule d'hydrol se combinerait à deux molécules de dérivé méthylénique monosubstitué pour donner :



Mais M. Fosse (1) a montré que dans le cas du méthyl-acétyl-acétate de méthyle et de la méthyl-acétyl-acétone la combinaison avait lieu molécule à molécule, ce qui établit la constitution des dérivés hydryl-méthyléniques :



L'hydrol de Michler n'agit donc pas comme une cétone mais comme un alcool : il y a perte d'une molécule

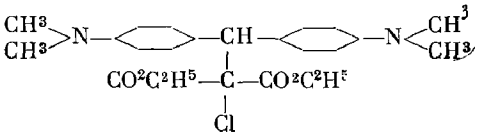
(1) *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CXLVI, p. 1039.

d'eau entre l'OH de l'hydrol et un atome d'hydrogène méthylénique. Les deux radicaux se soudent C à C.

J'ai étudié l'action de l'hydrol sur quelques dérivés méthyléniques monosubstitués et les résultats que j'ai acquis confirment cette opinion. Le méthyl-malonate d'éthyle et l'éthyl-malonate d'éthyle ne réagissent pas sur l'hydrol en milieu alcoolique après cinq semaines de contact. J'ai préparé l'hydryl-chloro-malonate d'éthyle et l'hydryl-éthyl-acétyl-acétate d'éthyle résultant de la combinaison du chloro-malonate d'éthyle et de l'éthyl-acétyl-acétate d'éthyle avec l'hydrol :

---

1. — Hydryl-chloro-malonate d'éthyle :



On dissout 10 gr. 8 (4/100 mol.) d'hydrol de Michler dans 100 cm³ d'alcool et on ajoute à la solution 16 gr. (8/100 mol. = 15 gr. 56) de chloro-malonate d'éthyle. On porte le mélange à l'ébullition pendant quelques minutes puis on le laisse refroidir. Il ne tarde pas à se former de petits cristaux blancs dont le nombre augmente rapidement. Au bout de quelques minutes on a une bouillie cristalline (Rendement : 16 gr. 50). Le résultat est le même si on fait un mélange équimoléculaire des corps réagissants.

Ce composé est très soluble dans la benzine et dans l'alcool chaud, très peu soluble dans l'alcool froid. Après deux cristallisations dans l'alcool et une troisième cristallisation dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole il se présente sous forme de fines aiguilles blanches fondant à 115°-116°.

Dosage de Chlore :

I. — Susbtance..... 0 gr. 4449 ; AgCl... 0 gr. 1417
II. — Substance ..... 0 gr. 4486 ; AgCl... 0 gr. 1424,

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{24}H^{31}N^2O^4Cl$
Cl	I. 7,87	7,95
	II. — 7,85	7,95

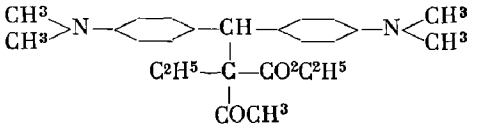
Dosage d'Azote :

Substance.... 0 gr. 3087 ; Azote : 16cm³,8
H = 770 m/m ; t = 17°

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{24}H^{31}N^2O^4Cl$:
N	6,38	6,27

HYDRYL-ACÉTYL α^2-BUTYRATE D'ÉTHYLE :



On introduit dans un ballon : 16 gr. 20 (6/100 mol.) d'hydrol de Michler, 10 gr. (6/100 mol. = 9 gr. 48) d'éthyl-acétyl-acétate d'éthyle, 150 cm³ d'alcool et 10 gouttes d'acide acétique. Le mélange porté quelques minutes à l'ébullition est faiblement coloré en bleu. Au bout de deux jours la coloration s'atténue et devient vert pâle; une semaine plus tard le liquide est marron; on aperçoit au fond du ballon des aiguilles blanches dont le nombre augmente avec le temps. Après un mois de contact on filtre le produit à la trompe et on recueille des cristaux blancs qui lavés à l'alcool et séchés pèsent 10 gr.

Ce corps est très soluble dans l'alcool chaud et dans la benzine. On le fait recristalliser deux fois dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole ; il se présente alors sous forme de prismes brillants, incolores, fondant à 104°-105°. C'est l'hydryl-acétyl α^2-butyrate d'éthyle.

Dosage d'Azote :

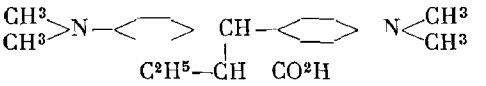
Substance ... 0 gr. 2540 ; Azote : 15 cm³,5
H = 748 m/m ; t — 16°

soit en centièmes :

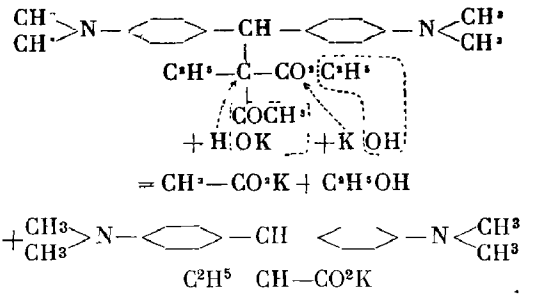
	Trouvé :	Calculé pr $C^{25}H^{34}O^3N^2$:
N	7,00	6,82

Par l'action de la potasse alcoolique sur cet éther j'ai isolé l'acide hydryl α-butyrique et un corps huileux qui n'a pas cristallisé :

ACIDE HYDRYL α-BUTYRIQUE :



On introduit dans un ballon 6 gr. d'hydryl-acétyl-α²-butyrate d'éthyle et 50 cm³ de potasse alcoolique à 30 %. On porte le mélange à l'ébullition pendant une heure. La réaction suivante a lieu :



La matière est ensuite traitée par l'eau et jetée sur un filtre qui retient une substance huileuse, marron. La liqueur limpide renferme en dissolution le sel de potassium. On y ajoute de l'acide acétique jusqu'à faible réaction acide au tournesol. Il se produit un précipité blanc, floconneux, d'acide hydryl α-butyrique pesant 1gr.8.

Ce corps se dissout facilement dans l'alcool et dans la benzine. Après deux cristallisations dans un mélange de

benzine et d'éther de pétrole, on obtient des aiguilles soyeuses, transparentes, qui, séchées à l'étuve deviennent blanc mat et fondent à 170°-172° en tube étroit.

Titrage :

Substance ..... 0 gr. 4436
Equivalent ne acide sulfurique.. 0 gr. 0636

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{28}O^2N^2$:
Poids moléculaire.....	341,7	340

Dosage d'Azote :

Substance ... 0 gr. 3118 ; Azote : 22 cm³,4
H = 756 m/m, t = 14°

soit en centièmes :

	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{28}O^2N^2$:
N.....	8,40	8,23

Sel d'Argent. — Précipité blanc, floconneux devenant gris bleu à la lumière.

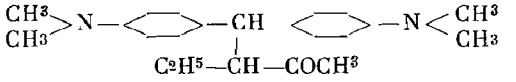
Dosage d'Argent :

Substance ..... 0 gr. 4386 ; Ag : 0 gr. 1066,

soit en centièmes :

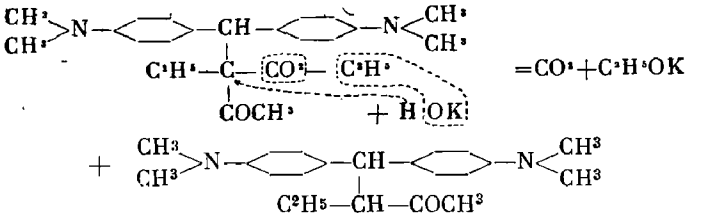
	Trouvé :	Calculé pr $C^{21}H^{27}O^2N^2Ag$:
Ag	24,30	24,16

ESSAI DE PRÉPARATION DE LA CÉTONE :



J'avais pensé extraire cette cétone du produit huileux, insoluble dans les alcalis, de l'opération précédente, car, dans l'action de la potasse alcoolique sur l'hydrylacétyl α^2-butyrate d'éthyle il y a eu décarboxylation comme l'indique le dépôt de carbonate de potassium sur les parois du ballon et il semble qu'à côté de la réac-

tion qui donne l'acide il y en a une autre qui doit fournir la cétone :



L'huile ne cristallisant pas quel que soit le dissolvant employé, je n'ai pas pu l'analyser.

D'autre part, dans le but de préparer l'hydryl-acétyl-α^2-butyrate d'éthyle j'ai dissous 5 gr. 4 (2/100 mol.) d'hydrol de Michler dans 54 gr. d'acide sulfurique concentré et à la solution j'ai ajouté 3 gr. 5 (2/100 mol. = 3 gr. 16) d'éthyl-acétyl-acétate d'éthyle. Trois jours après la masse délayée dans l'eau et traitée par un excès de soude donne un précipité blanc crème, pâteux, très soluble dans l'alcool chaud et dans la benzine. Cristallisé d'un mélange de benzine et d'éther de pétrole il se présente sous forme de longues aiguilles argentées fondant à 119°-120°.

Dosage d'Azote :

Substance... 0 gr. 2783 ; Azote : 20 cm³,1

H = 758 m/m, t = 18°

soit en centièmes .

	Trouvé :
N.....	8,31

Or, l'hydryl-acétyl α^2-butyrate d'éthyle renferme 6,82 % d'azote, tandis que la teneur de la cétone $C^{22}H^{30}ON^2$ en azote est 8,27 %. Cette cétone se serait-elle formée directement en présence d'acide sulfurique ? Je ne puis me prononcer sur la constitution de ce corps car je n'ai pu en faire qu'un dosage d'azote et il ne m'a pas été possible de le caractériser par l'action de l'hydroxylamine, faute de matière.

CONCLUSIONS

En résumé, mes recherches contribuent à établir que, comme les aldéhydes, certains carbinols aromatiques peuvent se combiner à l'acide malonique par élimination d'eau, avec ou sans dégagement d'anhydride carbonique. Cette réaction met une fois de plus en évidence l'activité spéciale de l'acide malonique due à la mobilité de son hydrogène méthylénique.

Dans tous les carbinols que j'ai soumis à l'action de ce corps j'ai pu substituer à l'oxhydryle alcoolique les restes *éthyloïque :* $-CH^2-CO^2H$ ou *propyldioïque :* $-CH<^{CO^2H}_{CO^2H}$. J'ai déterminé les conditions de la fixation de ces restes et cette étude m'a fourni de nouvelles méthodes de préparation des acides monobasiques :

$$^{R}_{R'}>CH-CH^2-CO^2H$$

et des acides bibasiques :

$$^{R}_{R'}>CH-CH<^{CO^2H}_{CO^2H}\ :$$

Les acides monobasiques dérivés des carbinols secondaires diarylés alkyl-oxy-substitués dans un noyau s'obtiennent en chauffant des mélanges de carbinols et d'acide malonique à des températures variant entre 130 et 210°. Dans le cas des carbinols secondaires diarylés paradiméthylaminés dans un noyau, nitrés ou non dans l'autre noyau, les acides monobasiques se forment à la

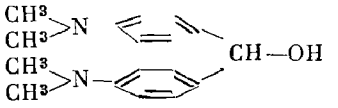
chaleur du bain-marie et les rendements sont meilleurs si la réaction a lieu en présence d'acide acétique.

Les acides bibasiques provenant des carbinols secondaires diarylés alkyl-oxy-substitués dans un noyau prennent naissance quand on porte au bain-marie pendant deux ou trois heures les carbinols additionnés d'acide malonique. L'acide acétique ou l'acide trichloracétique ajoutés à la masse peuvent favoriser la combinaison. Les carbinols secondaires diarylés paradiméthylaminés dans un noyau, placés dans les mêmes conditions, produisent, ainsi qu'il a été dit plus haut, des acides monobasiques. Il faut donc avoir recours à un autre procédé pour arriver aux acides bibasiques. Il suffit, pour cela, de dissoudre les carbinols et l'acide malonique dans l'alcool : les solutions abandonnées pendant plusieurs jours ne tardent pas à laisser déposer des cristaux d'acides bibasiques. Les carbinols secondaires diarylés paradiméthylaminés dans un noyau et nitrés dans l'autre noyau donnent aussi, au bain-marie, avec l'acide malonique, des acides monobasiques ; mais, soit en solution dans l'alcool à chaud ou à froid, soit dans l'acide acétique à froid, je n'ai pas pu observer de traces d'acides bibasiques, après plusieurs semaines de contact.

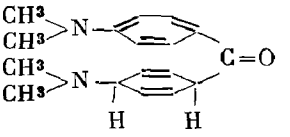
La préparation des acides bibasiques à l'état de pureté est particulièrement délicate en raison de l'instabilité de ces composés qui, en fondant, perdent de l'anhydride carbonique et se transforment en acides monobasiques. La facilité avec laquelle ils se décarboxylent fournit même un autre moyen d'obtenir rapidement et quantitativement les acides monobasiques à partir des acides bibasiques correspondants qui, à cet effet, sont portés à une température légèrement supérieure à celle de leur fusion : dès que l'anhydride carbonique cesse de se dégager, le terme de la réaction est atteint.

J'ai également décrit dans ce mémoire quelques dérivés des acides que j'ai étudiés : sels d'argent, de sodium, de calcium, de baryum, de magnésium, de plomb, des acides bibasiques ; sels d'argent des acides monobaniques ; quelques éthers-sels des acides nitrés et de l'acide hydryl-acétique ; certains chloroplatinates ou iodométhylates de ces éthers ; amides de l'acide xanthyl-acétique.

Enfin, la constitution des produits de condensation que j'ai obtenus par l'action de l'hydrol de Michler sur l'éthyl-acétyl-acétate d'éthyle et sur le chloro-malonate d'éthyle appuie l'opinion émise par M. Fosse que l'hydrol de Michler se comporte vis-à-vis des dérivés méthyléniques comme un alcool :



et non pas comme une cétone :



ainsi que l'a admis Weil dans le cas de la combinaison de l'hydrol avec l'hydroxylamine.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Physique générale : Liquéfaction des gaz. — Travaux récents.

Chimie générale : Les constituants de l'atmosphère terrestre.

Vu et approuvé :

Lille, le 18 Mai 1909.

Le Doyen de la Faculté,

B. C. DAMIEN.

Vu et permis d'imprimer :

Lille, le 18 Mai 1909.

Le Recteur de l'Académie,

G. LYON.

Lille. — Imp. CAMILLE ROBBE, rue Léon-Gambetta, 209.

LILLE — IMPRIMERIE CAMILLE ROBBE
Rue Léon Gambetta, 209.