

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Adrien ROBYN

Ancien Préparateur à la Faculté des Sciences
de Lille

Professeur de Sciences physiques au Collège
de Dunkerque

1^{re} THÈSE. — NOUVELLES MÉTHODES DE SYNTHÈSES, BASÉES SUR LA SUBSTITUTION DIRECTE DE L'OXHYDRYLE ALCOOLIQUE PAR DES RADICAUX MÉTHYLÉNIQUES.

2^e THÈSE. — *Proposition donnée par la Faculté.*
LA RADIOACTIVITÉ ET LA CLASSIFICATION DE MENDELÉEFF

Soutenues le

1927 devant la Commission d'Examen

MM. FOSSE, *Président.*
PARISELLE }
PAILLOT } *Examinateurs*

DUNKERQUE

IMPRIMERIE DU COMMERCE, 50, RUE DU MARÉCHAL-JOFFRE

1927

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Adrien ROBYN

Ancien Préparateur à la Faculté des Sciences
de Lille

Professeur de Sciences physiques au Collège
de Dunkerque

1^{re} THÈSE. — NOUVELLES MÉTHODES DE SYNTHÈSES, BASÉES SUR LA SUBSTITUTION DIRECTE DE L'OXHYDRYLE ALCOOLIQUE PAR DES RADICAUX MÉTHYLÉNIQUES.

2^e THÈSE. — *Proposition donnée par la Faculté.*

LA RADIOACTIVITÉ ET LA CLASSIFICATION DE MENDELEEFF

Soutenues le

1927 devant la Commission d'Examen

MM. FOSSE, *Président.*
PARISELLE } *Examinateurs*
PAILLOT }

DUNKERQUE
IMPRIMERIE DU COMMERCE, 50, RUE DU MARÉCHAL-JOFFRE

1927

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen	MAIGE	Botanique générale.
Doyen honoraire . . .	DAMIEN HALLEZ.	
Professeurs honoraires	CHATELET	Recteur de l'Académie.
	BARROIS	Membre de l'Institut.
	BRUHAT	Professeur à la Sorbonne.
	SWYNGEDAUF	Physique et Electricité industrielle
	MALAUQUIN	Zoologie générale et appliquée.
	PÉLABON	Chimie générale.
	PASCAL	Chimie appliquée.
	CHAZY	Calcul différentiel et intégral.
	GAMBIER	Mathématiques générales.
	BERTRAND	Botanique appliquée.
	FOSSE	Chimie organique.
Professeurs	PAILLOT	Physique expérimentale.
	PARISELLE	Chimie physique.
	PRUVOST	Géologie et Minéralogie.
	BEGHIN	Mécanique rationnelle et appliquée.
	DEHORNE	Histologie comparée et Biologie maritime.
	PAUTHENIER	Physique générale.
	LERICHE	Géologie générale et Géographie physique
	JOUNIAUX	Chimie appliquée.
	CHAPELON	Mathématiques.
	KAMPE DE FERRET	Mathématiques.
Maitres de Conférences	LAGRANGE	Mathématiques.
	DOLLE	Hydrologie.
Secrétaire	BOURY.	

A MON CHER MAITRE

M. LE PROFESSEUR R. FOSSE

*Hommage de profonde reconnaissance
et de respectueux dévouement.*

PREMIÈRE THÈSE

NOUVELLES MÉTHODES DE SYNTHÈSES
BASÉES SUR LA SUBSTITUTION DIRECTE

DE

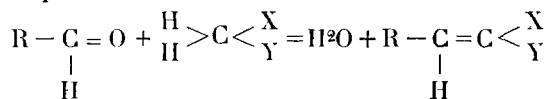
L'OXHYDRYLE ALCOOLIQUE

PAR DES

RADICAUX MÉTHYLÉNIQUES

INTRODUCTION

Depuis longtemps, on sait que l'oxygène fonctionnel des aldéhydes est remplaçable directement par un reste méthylénique :



Schmitt, Claisen, Knœvenagel, Haller, etc., ont réussi à combiner aux aldéhydes des éthers, maloniques, β -cétoniques, des β -dicétones, etc.

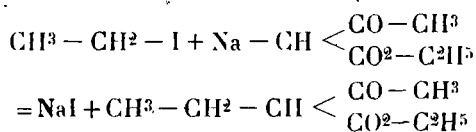
Ainsi ont été réalisées de très nombreuses synthèses de *composés méthyléniques* possédant une ou deux des fonctions : Acétone, Acide, Ether sel.

Cette soudure de deux atomes de carbone n'avait pu être obtenue qu'entre aldéhydes et molécules méthyléniques.

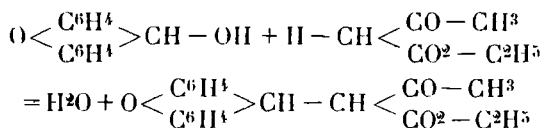
Seule des composés organiques oxygénés, la fonction aldéhyde était capable de réagir sur les molécules méthyléniques.

Pas un seul alcool de la série grasse ou de la série aromatique n'avait été encore condensé avec ces composés méthyléniques dont l'atome d'hydrogène est pourtant particulièrement mobile.

Pour remplacer un atome d'Hydrogène des éthers β -cétoniques, maloniques ou des β -dicétones, on ne connaissait qu'un seul procédé : éliminer par double décomposition, une molécule d'iode de sodium, entre dérivés, monohalogéné et monosodé

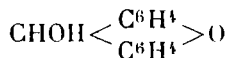


A la suite de la découverte, par M. Fosse, de l'extrême activité chimique du Xanthidrol, qui s'unit à froid aux réactifs azotés, considérés comme spécifiques des aldéhydes, nous avons pensé que l'Oxhydyle mobile de cet alcool devait se combiner à 1 atome d'hydrogène non moins mobile des composés cités pour réaliser un type absolument nouveau de synthèse, représenté par



L'expérience a très largement vérifié cette prévision.

Nous avons établi que les éthers de l'acide malonique; les éthers β -cétoniques; les β -dicétones, réagissent très aisément sur le Xanthidrol

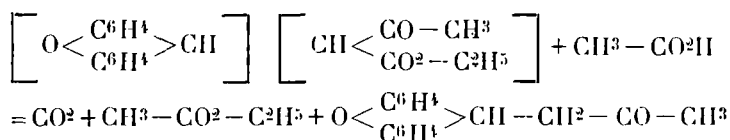


Nous avons pu, grâce à cette méthode nouvelle, décrire toute une série de composés jusqu'alors inconnus.

Nous les préparons, soit par action unique de la chaleur sur un mélange équimoléculaire de xanthidrol et d'éther

β -cétonique, soit par chauffage en milieu acétique du xanthidrol et des β -dicétones.

D'autre part les éthers β -cétoniques xanthylés chauffés en tubes scellés avec de l'acide acétique donnent de l'acide carbonique, de l'acétate d'éthyle et une xanthylcétone



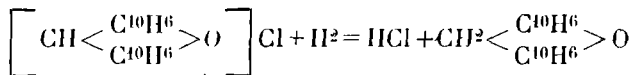
Cette réaction nous a donné toute une série de nouvelles cétones.

Après avoir décrit des molécules méthyléniques xanthylées, il était intéressant de préparer et de connaître les corps résultants du remplacement d'un atome d'hydrogène des éthers β -cétoniques, maloniques et des β -dicétones par le radical dinaphtopyryle.

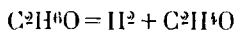
Pour atteindre ce but, nous avons employé non seulement le dinaphtopyranol, mais aussi ses sels halogénés.

Les sels de pyryle, nouvelle fonction non azotée dérivée du dynaphtopyrané, découverte par M. Fosse (1901), possèdent entre autres singulières propriétés celle de se conduire comme des diazoïques à l'égard de l'alcool.

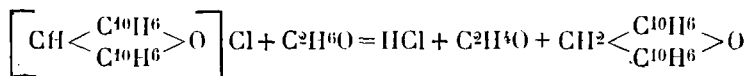
Ils se dédoublent, en effet, par réduction en carbure pyranique et hydracide



L'hydrogène nécessaire est fourni par l'alcool qui passe à l'état d'aldéhyde :



Cette réaction représentée par l'égalité

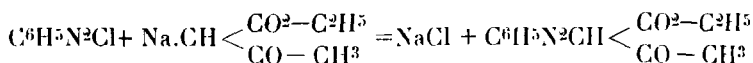
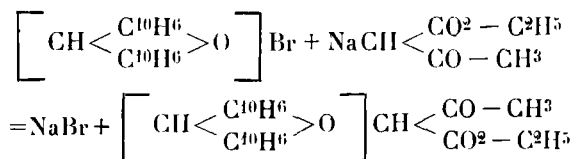


peut être comparée, abstraction faite de l'azote, à celle des sels de diazoniums :



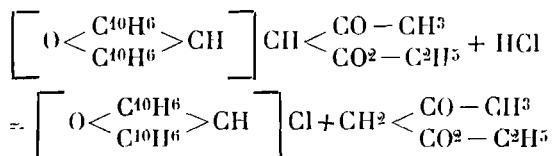
Le parallélisme de propriétés entre les diazoïques et les sels de pyryles se poursuit encore dans leur action sur les molécules méthyléniques.

Comme les sels de diazoïques, les sels de pyryle réagissent par double décomposition sur les dérivés sodés des éthers β -cétoniques, des β -dicétones, des éthers maloniques et cyanacétiques



Tous ces corps manifestent une aptitude marquée à rompre leur molécule.

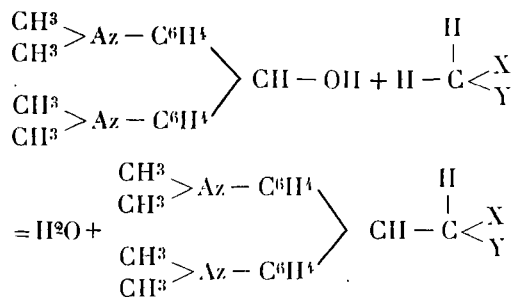
Les hydracides aqueux ou en solution acétique, suivant le cas, désunissent les deux radicaux. L'un fixe l'hydrogène de l'hydracide et régénère la molécule méthylénique; l'autre prend l'halogène et passe à l'état de sel de pyryle



Mais les dérivés méthyléniques ne réagissent pas seulement sur les pyranols et M. Fosse a pu étendre la réaction précédente à un alcool très important, le tétraméthylidiamido-benzylol ou hydrol de Michler.

L'action est comparable; l'oxydrite de l'hydrol est

remplacé directement par des radicaux méthyliques.



Par dégradation moléculaire ces derniers ont conduit à des acides et à des cétones, répondant aux formules générales :

- I. $>\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$
- II. $>\text{CH} - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{CO}_2\text{H}$
- III. $>\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COR}$

Ce travail m'a été suggéré par M. le professeur Fosse, et accompli au laboratoire de chimie organique de la Faculté des Sciences de Lille. C'est aux conseils éclairés et aux encouragements bienveillants de M. Fosse que je dois d'avoir pu le mener à bonne fin.

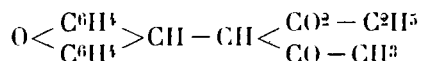
Que mon maître veuille bien me permettre de lui en exprimer toute ma reconnaissance.

=====

CHAPITRE I

Action du Xanthydrol sur l'acétylacétate d'Ethyle

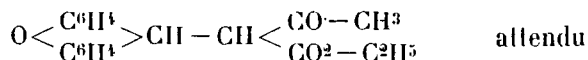
XANTHYL-ACÉTYLACÉTATE D'ETHYLE



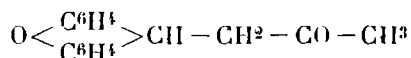
Pour réaliser cette réaction nous avons d'abord soumis, à une ébullition prolongée au sein de l'acide acétique, un mélange équimoléculaire de Xanthydrol et d'éther acétylacétique, les résultats n'ont pas été satisfaisants.

La même réaction a été tentée en tube clos vers 175-180°.

Au lieu du Xanthylacétylacétate d'Ethyle

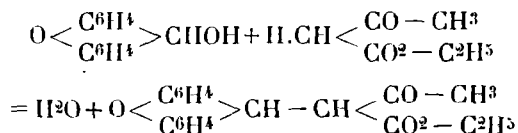


nous avons obtenu son produit de décarboxylation : La Xanthyl propanone :

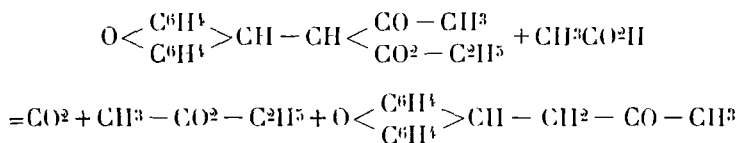


Cette nouvelle cétone sera décrite plus loin.

En outre, à l'ouverture du tube on constate une forte pression d'anhydride carbonique et la présence d'éther acétique. Donc, dans les conditions de l'expérience, le Xanthydrol et l'éther acétylacétique réagissent et donnent dans une première phase le Xanthyl-acétylacétate d'Ethyle



Dans une 2^e phase le Xanthylacétylacétate d'Ethyle se décarboxyle et produit la Xanthyl propanone, de l'éther acétique et de l'anhydride carbonique d'après



PREPARATION DU XANTHYLACÉTYLACÉTATE D'ETHYLE

Dans un verre de Bohême on place 100 gr. de Xanthydrol et 80 gr. d'éther acétylacétique pur (la quantité théorique est 66 gr.). On brasse le mélange de façon à obtenir une masse blanche homogène. On le plonge dans un bain de vaseline chauffé à 155°. Le produit fond en un liquide incolore, puis, après peu d'instant, on observe un dégagement rapide de bulles de vapeur d'eau. La réaction s'accélère, une faible partie de l'eau produite se condense sur les parois du vase, et provoque des crépitements en touchant la surface du liquide chaud (durée de l'opération 25 minutes).

La réaction terminée, le vase étant retiré du bain, on laisse refroidir quelques minutes à la température ordinaire le produit liquide incolore de la réaction. On l'additionne de 100 cc d'alcool. Par agitation et refroidissement à l'aide d'eau froide le tout se prend en bouillie cristalline.

On essore et on fait recristalliser dans un mélange d'alcool absolu et d'éther de pétrole. La transformation du Xanthydrol en Xanthylacétylacétate d'Ethyle est presque quantitative

Combustions

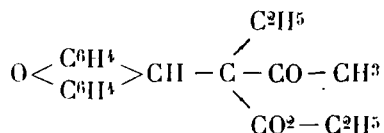
- 1. — Substance : 0 gr. 198 H²O : 0 gr. 091 CO² : 0 gr. 535
- 2. — 0 gr. 1735 H²O : 0 gr. 0955 CO² : 0 gr. 469

d'où en centièmes

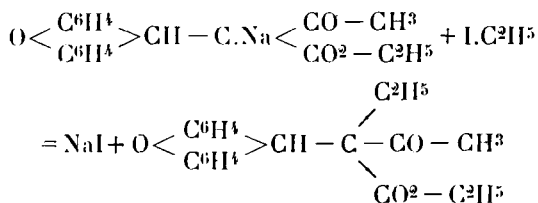
Trouvé 1		Calculé pour C ¹⁹ H ¹⁸ O ⁴	
C.....	73,68	C.....	73,54
H.....	5,10	H.....	5,80
Trouvé 2			
C.....	73,72		
H.....	6,11		

Propriétés. — Cristallisé dans l'éther de pétrole, il se présente en cristaux blancs nacrés fondant en tube étroit de 87 à 89°. Fondu, il reste en surfusion assez longtemps.

XANTHYL-ÉTHYLACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE



Le Xanthylacétylacétate d'Ethyle possède encore un atome d'hydrogène négatif puisque, traité par le sodium en solution alcoolique et l'iodure d'éthyle, il se transforme en homologue éthylé d'après la réaction :



A la solution de 32 gr. de Xanthylacétylacétate d'Ethyle dans l'alcool absolu, on ajoute, dissous dans l'alcool absolu 2 gr. 5 de sodium et puis 18 gr. d'iodure d'Ethyle. On chauffe 2 heures au bain marie au réfrigérant ascendant. Après 2 jours de contact à la température ordinaire, on trouve au fond du vase de longs cristaux incolores. Ceux-ci

essorés, lavés, se transforment par refroidissement lent de leur solution alcoolique chaude, en magnifiques aiguilles, incolores, groupées.

Combustion

Substance : 0 gr. 1846 CO² : 0,505 H²O : 0,110

d'où en centièmes

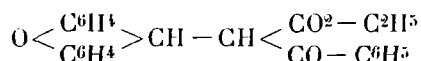
	Trouvé	Calculé pour C ²¹ H ²² O ⁴
C	74,60	74,55
H	6,62	6,50

Propriétés. — Longues aiguilles incolores peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'alcool chaud.

Fondant de 126 à 127°.

Action du benzoyl acétate d'Éthyle sur le Xanthidrol

XANTHYL-BENZOYL ACÉTATE D'ÉTHYLE



On chauffe au bain marie, poids égaux de Xanthidrol et d'éther benzoylacétique, on obtient une huile. On ajoute 50 cc d'acide acétique, on chauffe 15 minutes à l'ébullition. La réaction est terminée. Le Xanthyl benzoylacétate d'Éthyle formé conserve volontiers l'état huileux, il cristallise si on ajoute au produit de la réaction 150 cc d'un mélange à parties égales d'alcool absolu et d'éther de pétrole.

Le corps est pur à l'analyse après recristallisation dans l'éther additionné de ligroïne.

Combustion

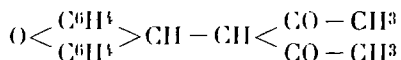
Substance : 0 gr. 1755CO² : 0,4995; H²O : 0,086
d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ²⁴ H ²⁰ O ³
C.....	77,62	C..... 77,68
H.....	5,44	H..... 5,37

Propriétés. — Aiguilles blanches groupées.

Action de l'acétylacétone sur le Xanthydrol

XANTHYL-ACÉTYLACÉTONE



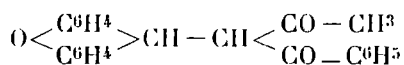
On dissout 5 gr. de Xanthydrol dans 20 cc d'acide acétique cristallisable, à la solution faiblement teintée en rouge cerise obtenue, on ajoute 4 gr. d'acétylacétone, on chauffe 30 minutes à l'ébullition et au reflux. Par refroidissement la solution se prend en une masse cristalline blanche. On essore et lave à l'alcool. Par cristallisation de l'acide acétique chaud on a de longues aiguilles blanches fondant à 141-142°.

Combustions

1. — Substance : 0,2072CO² : 0,587; H²O : 0,110
2. — Substance : 0,1915CO² : 0,541; H²O : 0,104
d'où en centièmes

	Trouvé 1	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁶ O ³
C.....	77,26	C..... 77,14
H.....	5,89	H..... 5,75
	Trouvé 2	
C.....	77,04	
H.....	6,03	

XANTHYL-BENZOYLACÉTONE



On dissout 6 gr. de Xanthidrol dans 50 cc d'acide acétique cristallisable, on ajoute 5 gr. de benzoylacétone, on chauffe environ 30 minutes à l'ébullition et au reflux. Par refroidissement la solution se prend en masse, on essore et lave à l'alcool. On fait cristalliser deux fois dans un mélange d'alcool et de benzine, ce qui donne le corps tout à fait pur.

Combustion

Substance : 0,1915CO² 0,566.....H²O : 0,094

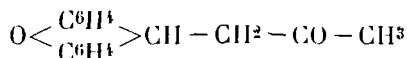
d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ²³ H ¹⁸ O ³
C....	80,60	80,7
H.....	5,45	5,26

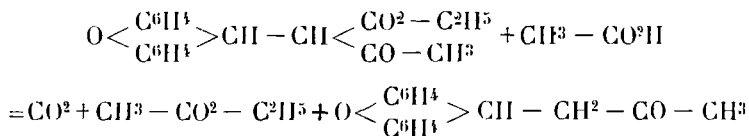


Nouvelles cétones Xanthylées

XANTHYL-PROPANONE



Le Xanthylacétylacétate d'Ethyle chauffé en tube scellé en présence d'acide acétique se décompose en anhydride carbonique, acétate d'éthyle et Xanthylpropanone d'après l'égalité.



On obtient également cette cétone en chauffant en tube scellé une solution acétique contenant molécules égales de Xanthidrol et d'acétylacétate d'Ethyle.

Le Xanthidrol et l'acétylacétate d'Ethyle se transforment en Xanthylacétylacétate d'Ethyle, ainsi qu'il a été établi antérieurement ; puis ce dernier se décarboxyle suivant la réaction donnée plus haut.

Action de l'Acide acétique sur le Xanthylacétylacétate d'Ethyle

On chauffe vers 180°, une heure, en tube scellé 10 gr. de Xanthylacétylacétate d'Ethyle et 10 cc d'acide acétique cristallisable. A l'ouverture du tube on constate une pression considérable d'anhydride carbonique. Le produit de la réaction est un liquide épais un peu coloré en rouge, possédant l'odeur de l'éther acétique. Chauffé avec de l'eau, il donne une huile un peu jaune qui se transforme très lentement en aiguilles jaunes très fines en présence

d'eau et d'alcool. La matière est obtenue pure par cristallisation dans l'éther de pétrole additionné de quelques gouttes d'alcool absolu.

Combustions

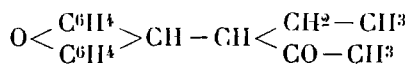
1. — Substance : 0,175CO² : 0,516H²O : 0,0945
 2. — Substance : 0,174CO² : 0,5135H²O : 0,092

d'où en centièmes

	Trouvé 1	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁴ O ²
C	80,41	80,67
H	6,00	5,88
	Trouvé 2	
C	80,48	
H	5,87	

Propriétés. — La Xanthylpropanone cristallise de l'éther de pétrole en très longues aiguilles, incolores, très fines, groupées, fondant à 101-102°. Elle est entraînée lentement par la vapeur d'eau en donnant une huile qui se solidifie par refroidissement.

XANTHYL 3. PENTANONE 2



On a chauffé une heure, à 195°, 9 gr. de Xanthyléthylacétylacétate d'Ethyle et 9 cc d'acide acétique cristallisable. A l'ouverture du tube, on constate la présence d'anhydride carbonique sous pression; le liquide coloré de la réaction est placé au bain-marie pour chasser l'éther acétique et la majeure partie de l'acide acétique. Le Résidu se prend en une masse de cristaux jaunes au sein d'une huile colorée. On introduit le tout dans un ballon et on dissout à l'ébullition dans un mélange d'alcool absolu et d'éther de pétrole. Après plusieurs cristallisations dans le même

solvant, on obtient de longues aiguilles incolores fondant à 99-100°.

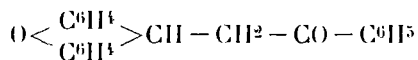
Combustions

1. — Substance : 0,1857 CO² : 0,553; H²O : 0,108
 2. — Substance : 0,1612 CO² : 0,4795; H²O : 0,099

d'où en centièmes

Trouvé 1		Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁸ O ²	
C.....	81,21	C.....	81,20
H.....	6,46	H.....	6,76
Trouvé 2			
C.....	81,12		
H.....	6,82		

XANTHYLACÉTOPHÉNONE



On a fait réagir en tube scellé, 1 heure à 187-195°, 12 gr. de Xanthylbenzoylacétate d'Ethyle et 12 cc d'acide acétique cristallisable. Les produits de la réaction sont composés d'anhydride carbonique, d'éther acétique et d'une huile. Celle-ci séchée au bain-marie est dissoute dans un mélange bouillant d'éther de pétrole et d'alcool absolu. On obtient par refroidissement un corps jaune, possédant l'odeur d'acétophénone. Après plusieurs cristallisations on a de petits cristaux blancs, inodores fondant à 83-84°. C'est la Xanthylacétophénone.

Combustions

1. — Substance : 0,175 CO² : 0,5395; H²O : 0,086
 2. — Substance : 0,163 CO² : 0,502; H²O : 0,079

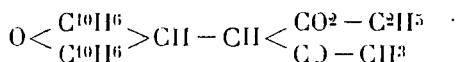
d'où en centièmes

Trouvé 1		Calculé pour C ²¹ H ¹⁶ O ²	
C.....	84,07	C.....	84,00
H.....	5,44	H.....	5,33
Trouvé 2			
C.....	83,89		
H.....	5,38		

CHAPITRE II

Introduction du radical Dinaphtopyryle
dans les molécules méthyléniques

DINAPHTOPYRYL-ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE



1^{re} Préparation. — Dans un ballon sec, on verse 15 gr. d'acétylacétate d'Éthyle pur, 60 gr. de toluène sec, on introduit 2 gr. 3 de sodium en fil, et après dissolution du métal, 30 gr. de Bromure de dinaphtopyryl sec et pulvérisé. On porte à l'ébullition et au reflux jusqu'à disparition de la couleur rouge du bromure de dinaphtopyryl, ce qui arrive après une demi-heure environ. On ajoute du toluène et on fait bouillir en présence de noir pendant une demi-heure. La solution filtrée est incolore. Concentrée au bain-marie, elle abandonne de gros cristaux incolores. On les purifie par une nouvelle cristallisation dans le benzène.

2^{me} Préparation. — On dissout 1/20 de molécule de Dinaphtopyranol dans une petite quantité d'acide acétique chaud ; à la solution, on ajoute 1/10 d'acétylacétate d'Éthyle, on chauffe quelques minutes au bain-marie. Dès l'addition de l'éther cétonique, la solution rouge sang de pyranol a pris une teinte plus faible. Par évaporation au bain-marie et refroidissement, on obtient des cristaux qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans le benzène.

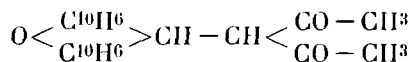
Combustion

Substance. — 0,180CO² : 0,521H²O : 0,0865
d'où en centièmes

Trouvé		Calculé pour C ²⁷ H ²² O ⁴	
C	78,93	C	79,02
H	5,30	H	5,36

Propriétés. — Gros cristaux incolores, prenant une teinte rose à l'air. Point de fusion (tube étroit) : 116 à 118°, en un liquide incolore. Très soluble dans le benzène, soluble dans l'éther et le chloroforme. L'acide chlorhydrique, à chaud, le dissout en se colorant en rouge. Par refroidissement, on obtient le chlorure de pyryle.

DINAPHTOPYRYL-ACÉTYLACÉTONE



Préparation. — On dissout du sodium en fil (1 gr. 23) dans de l'acétylacétone (6 gr.) et du toluène sec (50 gr.). Après introduction du bromure de dinaphtopyryle, sec et pulvérisé, on chauffe au réfrigérant ascendant jusqu'à ce que la couleur rouge du sel de pyryle ait complètement disparue. La solution filtrée bouillante, cristallise par évaporation au bain-marie. Par une nouvelle cristallisation dans le benzène on recueille de beaux cristaux incolores, fondant, en tube étroit de 155° à 157°.

Combustions

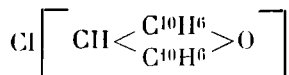
1. — Substance... 0 gr. 1905... CO² 0,5745... H²O 0,09
 2. — Substance... 0 gr. 184... CO² 0,555... H²O 0,0875

d'où en centièmes

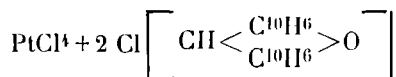
Trouvé 1	Calculé pour C ²⁶ H ²⁰ O ³
C..... 82,24	C..... 82,11
H..... 5,24	H..... 5,26
Trouvé 2	
C..... 82,22	
H..... 5,28	

Action de l'acide chlorhydrique. — On chauffe dans un appareil distillatoire de petites dimensions de l'acide chlorhydrique dilué avec de la dinaphtopyrylacétylacétone

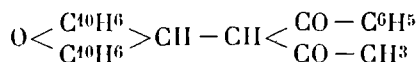
(2 gr.). Le distillat possède l'odeur de l'acétylacétone et donne avec l'acétate de cuivre la combinaison cuprique caractéristique de ce corps. La solution acide rouge contenue dans le ballon où a eu lieu la distillation, donne par refroidissement des aiguilles, rouge doré, de chlorure de dinaphtopyryle.



produisant avec le chlorure de platine le chloroplatinate :



DINAPHTOPYRYL-BENZOYLACETONE



Préparation. — Après dissolution de sodium (1 gr. 6) dans du toluène contenant de la benzoylacétone (9 gr.), on ajoute du bromure de dinaphtopyryle (16 gr.) ; sec et finement pulvérisé, puis on porte, pendant 30 minutes environ, à l'ébullition au reflux. Le filtrat, concentré et refroidi, dépose des cristaux incolores.

Combustions

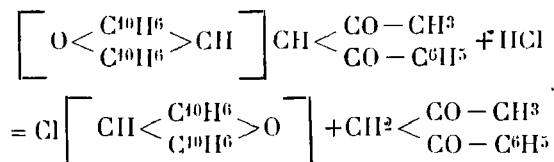
1. — Substance0 gr. 1795.....	CO ²	0,5555.....	H ² O	0,081
2. — Substance0,149	CO ²	0,46	H ² O	0,066

d'où en centièmes

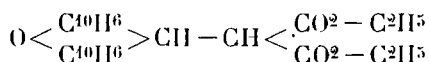
Trouvé 1		Calculé pour C ³¹ H ²² O ³	
C.....	84,40	C.....	84,16
H.....	5,01	H.....	4,97
Trouvé 2			
C.....	84,19		
H.....	4,92		

Propriété. — Ce corps n'a pas de point de fusion net. Chauffé en tube étroit, il se décompose en donnant un liquide rouge brun aux environs de 201°-204°.

Rupture moléculaire. — Par chauffage dans un appareil distillatoire avec de l'eau chlorhydrique, on obtient une solution rouge de chlorure de dinaphtopyryle, qui cristallise par refroidissement, et de la benzoylacétone qui passe entraînée par la vapeur d'eau.



DINAPHTOPYRYL-MALONATE D'ETHYLE



Préparation. — On opère comme pour l'obtention des corps précédemment décrits. La solution toluénique filtrée, évaporée donne une huile, qui se transforme après quelque temps en gros cristaux groupés incolores. Recristallisés dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, ils fondent à 109-110°.

Combustion

Substance. — 0 gr. 2077 CO² : 0,581; H²O : 0,104
d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ²⁸ H ²⁴ O ⁵
C	76,29	C
H	5,56	H

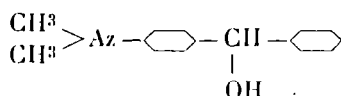
CHAPITRE III

Préparation des Diaryls carbinols secondaires

M. Fosse, puis Baillon ont condensé, avec l'acide malonique, les carbinols que je me propose de décrire et obtenu ainsi une série de nouveaux acides.

Mais à l'exception du Diméthyl-amino-benzhydrol, l'analyse de ces alcools secondaires et la description de leurs propriétés caractéristiques, n'avaient pas été publiées jusqu'ici, du moins à ma connaissance. J'ai été amené à préparer ces alcools à l'état de pureté en vue de leur condensation avec les molécules méthyliques. Je les décrirai d'abord.

I. - DIMETHYL AMINO BENZYDROL



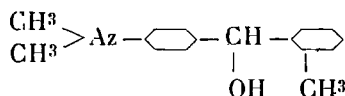
Ce carbinol avait été obtenu par Albrecht (1) en chauffant un mélange de benzaldéhyde et de diméthyl aniline au réfrigérant à reflux, pendant quarante heures avec dix fois son volume d'acide chlorhydrique concentré.

J'ai pu le préparer beaucoup plus rapidement et avec de meilleurs rendements par les composés organo magnésiens de M. V. Grignard. On fait réagir sur le bromure de magnésium-phényl en solution dans l'éther anhydre, de la diméthyl amino benzaldéhyde. L'opération dure environ trois heures.

Par évaporation de la solution étherée, on obtient de belles aiguilles soyeuses fondant à 68°.

1, Berichte t. XXI, p. 3292.

2. - DIMETHYL AMINO PHENYL ORTHOTOLYL CARBINOL



Ce corps a été obtenu, en faisant réagir le bromure d'ortho-tolyl magnésium sur la Diméthyl amino benzaldéhyde, en présence d'éther anhydre.

Quand l'opération est terminée, on distille l'éther au bain-marie et on entraîne par la vapeur d'eau, dans le but d'éliminer le crésol qui se forme toujours dans la réaction et empêche le produit de cristalliser

Le corps est alors séché et dissout dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole, d'où on l'obtient pur, après plusieurs cristallisations. Son point de fusion est de 83-85° n.c. en tube étroit.

Il se présente sous la forme de petits cristaux blancs brillants, très solubles dans la benzine, l'alcool et l'éther.

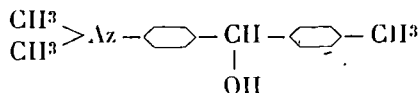
Dosage d'azole

Substance... 0 gr. 2088	Azote = 10 cm ³⁷
H = 758 m/m	t = 13°

d'où en centièmes

Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁹ AzO
Az..... = 6,04	Az..... = 5,80

2. - DIMETHYLAMINOPHENYL-PARATOLYL CARBINOL



Ce composé a été obtenu par la même méthode que son isomère ortho, mais en partant du bromure de paratolyl magnésium. Ce corps se purifie aisément par cristallisa-

lions successives dans un mélange d'alcool et d'éther de pétrole.

Petits cristaux prismatiques transparents, très solubles dans l'alcool et la benzine, fondant en tube étroit à 90°-92° n.c.

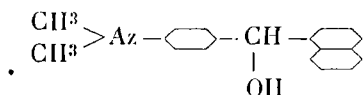
Dosage d'azote

Substance... 0 gr. 2434	Azote = 12 cc 6
H = 756 m/m	t = 18°

d'où en centièmes

Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁹ AzO
Az..... = 5,98	Az..... = 5,80

1. - DIMETYLAMINOPHENYL α NAPHTHYLCARBINOL



La préparation de ce carbinol exige un temps beaucoup plus long que celle des précédents. Le bromure d' α naphthalène ne se combine que très lentement au magnésium.

Quand ce métal a complètement disparu, on ajoute dans le ballon où se fait l'opération, une solution de Diméthyl-amino benzaldéhyde dans l'éther anhydre. Il se précipite une masse jaunâtre qui se redissout ensuite. On maintient la solution deux heures au bain-marie.

On décompose ensuite le magnésien par l'acide acétique et l'eau et la solution étherée décantée puis séchée sur du sulfate de soude fondu est additionnée d'éther de pétrole.

On obtient bientôt une bouillie cristalline que l'on purifie par des cristallisations successives dans la benzine et l'éther de pétrole.

Jolis cristaux blancs, fondant en tube étroit à 101°-102° n.c.

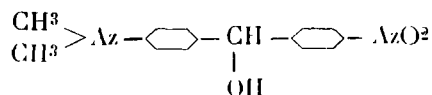
Dosage d'azote

Substance... 0 gr. 3216 Azote = 14 cm³
 H = 760 m/m t = 16°

d'où en centièmes

Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ H ¹⁹ OAz
Az..... = 5,07	Az..... = 5,05

5. - DIMETHYLAMINOPHENYL-PARANITROPHENYLCARBINOL



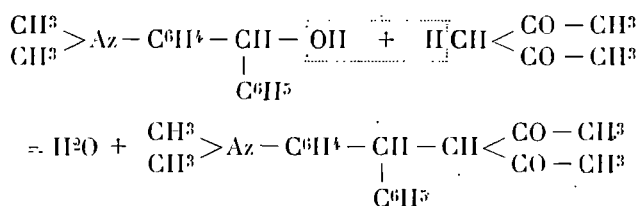
Ce corps a été obtenu en chauffant 40 heures au bain-marie un mélange de para nitro benzaldéhyde (45 gr.) et de Diméthyl aniline (36 gr.) dans 900 grammes d'acide chlorhydrique fumant.

Corps jaune, soluble dans l'alcool et l'éther et fondant à 90°.

CHAPITRE IV

**Action du Diméthylaminobenzhydrol
sur les β dicétones et les éthers β cétoniques**

En faisant réagir sur le Diméthylaminobenzhydrol, à des températures variant entre 120 et 150°, l'Acétylacétone, M. Fosse a pu isoler un corps résultant de la soudure des deux composants par élimination d'une molécule d'eau et dont la formule peut être représentée comme il suit :



J'ai pu reproduire aisément ce corps, soit en abandonnant à froid un mélange des deux composants en solution dans l'alcool acidulé de quelques gouttes d'acide acétique ; soit plus rapidement en faisant bouillir ce mélange au reflux pendant deux heures.

Dans les deux cas, j'ai obtenu une précipitation de petits cristaux incolores, brillants, fondant à 130-131° et de constitution identique à celle du corps obtenu par M. Fosse.

En étendant cette réaction aux éthers β cétoniques, j'ai pu condenser de la même manière l'acétylacétate d'éthyle et le benzoylacétate d'éthyle.

Je suis arrivé, d'autre part, en étudiant l'action de la potasse alcoolique sur ces différents composés à fixer leur constitution.

L'exposé de mes recherches sur le diméthylaminobenzhydrol comprendra trois parties.

a) Action de la potasse alcoolique sur le dérivé de l'acétylacétone.

b) Préparation du dérivé de l'acétylacétate d'éthyle et action de la potasse alcoolique sur ce corps.

c) Préparation du dérivé du benzoylacétate d'éthyle et action de la potasse alcoolique sur ce corps.

Action de la Potasse alcoolique sur la Diméthylaminobenzhydryl-Acétylacétone

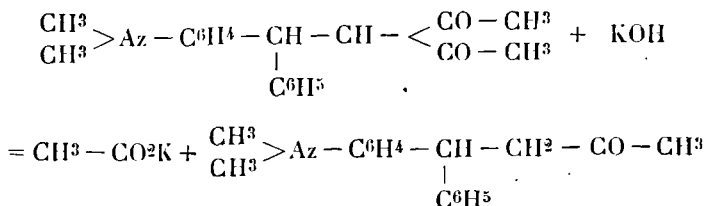
DIMETHYLAMINODIPHENYL- γ^2 BUTANONE

En chauffant au bain-marie pendant vingt minutes environ une solution de diméthylaminobenzhydryl-acétylacétone dans la potasse alcoolique 1/20 on obtient par refroidissement du mélange, un dépôt de petits cristaux ambrés, d'un aspect tout différent du corps dont on est parti.

Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, on obtient un corps pur, fondant en tube étroit à 96-98° n.c.

L'analyse de ce corps lui assigne la formule de la diméthylaminodiphénylbutanone.

La réaction de la potasse alcoolique peut donc s'écrire :



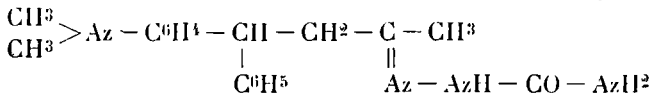
ANALYSES

*Combustion*Substance : 0 gr. 1836; - CO² : 0,5428; - H²O : 0 gr. 133*Dosage d'Azote*

Substance... 0 gr. 2139 Azote.... 9 cm³,9
 H = 752 m/m t = 16°

soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁸ H ²¹ OAz
C.....	80,62	80,88
H.....	8,04	7,86
Az.....	5,33	5,24

DIMETYLAMINODIPHENYL-γ²BUTANONE-SEMICARBAZONE

Pour caractériser la fonction cétonique de la monocétone qui vient d'être décrite, j'ai mélangé 4 grammes de diméthylaminobenzhydrylacétone; 1 gr. 5 de chlorhydrate de semi carbazide; 2 gr. d'acétate de soude sec, dans l'alcool à 90°.

Après vingt-quatre heures de contact, la solution fut traitée par l'eau qui précipita un corps blanc, qui fut lavé à l'eau et purifié par cristallisations successives dans l'alcool.

Chauffé lentement en tube étroit, ce corps commence à suinter vers 161° puis se décompose en fondant nettement de 171 à 173°.

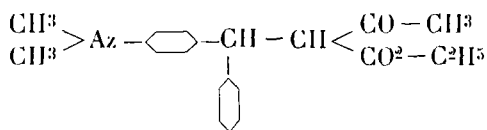
Dosage d'azote

Substance..... 0,2045 Azote..... 30 cm³,9
 H = 752 m/m t = 18°

soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ H ²⁴ OAz ¹
Az.....	= 17,26	= 17,28

DIMETHYLAMINO-BENZHYDRYL-ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE



Ce corps a été préparé en faisant bouillir au bain-marie une solution alcoolique d'un mélange de diméthylamino-benzhydrol et d'acétylacétate d'éthyle en présence de quelques gouttes d'acide acétique.

L'opération dure deux heures. La solution refroidie laisse déposer des petits cristaux blancs que l'on lave à l'alcool froid, après séparation de l'eau mère.

Le nouveau composé est peu soluble dans l'éther et l'alcool ; très soluble dans la benzine.

On l'obtient de la solution étherée en belles aiguilles blanches soyeuses, fondant au bain de mercure à 127-129°.

Combustion

Substance... 0 gr. 1815; - CO² : 0,4935; - H²O : 0 gr. 122

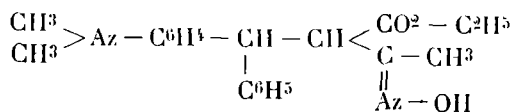
Dosage d'azote

Substance... 0 gr. 2815 Azote... 10 cm³,5
H = 764 m/m t = 19°

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ² H ²⁵ O ³ Az
C.....	74,15	C..... 74,33
H.....	7,46	H..... 7,37
Az.....	4,31	Az..... 4,13

OXIME DU DIMETHYLAMINO-BENZHYDRYL-ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE



J'ai pu préparer cette combinaison en faisant bouillir durant une heure, une solution alcoolique contenant 1 gr. de diméthylaminobenzhydryl acétylacétate d'éthyle ; 0 gr. 5 de chlorhydrate d'hydroxylamine et la quantité correspondante d'acétate de soude sec.

La solution abandonne par refroidissement, de jolis cristaux blancs que l'on recueille et qu'on lave à l'eau pour les débarrasser du chlorure de sodium.

Ce corps est purifié par cristallisations dans l'alcool.

Il se présente alors sous forme de petites aiguilles blanches, fondant en tube étroit à 186-188° en se décomposant en un liquide rouge.

Combustion

Substance..... 0 gr. 1423; - CO²... 0,371; - H²O.... 0,0955

Dosage d'azote

Substance..... 0,2285	Azote..... 15 cm ³ , 4
H = 768 m/m	t = 15°

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ²¹ H ²⁶ O ³ Az ²
C.....	71,10	C..... 71,18
H.....	7,45	H .. 7,34
Az.....	7,97	Az..... 7,90

**Action de la Potasse alcoolique sur
Diméthylaminobenzhydryl-Acétylacétate d'éthyle**

DIMETHYLAMINO BENZHYDRYL ACETONE

J'ai pu en dissolvant le diméthylaminobenzhydryl-acétylacétate d'éthyle dans la potasse alcoolique au vingtième et en maintenant cette solution au bain-marie bouillant pendant une heure, obtenir la diméthylaminobenzhydryl-acétone fondant à 96-98°.

Cette réaction constitue une seconde méthode de préparation de ce dernier corps, déjà obtenu dans l'action de la potasse alcoolique sur la diméthylaminobenzhydryl-acétylacétone.

Dosage d'azote

Substance.....	0,2873	Azote	13 cm ³
H = 758 m/m		t = 16°	

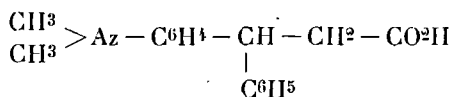
d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁸ H ²¹ OAz	
Az	5,26	Az	5,24

Les eaux mères alcalines traitées par l'eau donnent encore un léger dépôt de monocétone et la solution aqueuse après filtration est additionnée d'acide acétique jusqu'à neutralisation exacte.

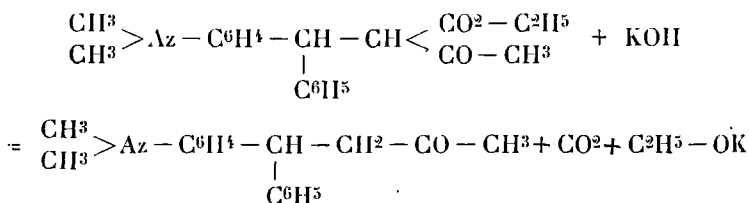
On obtient ainsi des flocons blancs d'un acide fondant à 184-185° et qui a été décrit par M. Fosse (1).

Il répond à la formule :



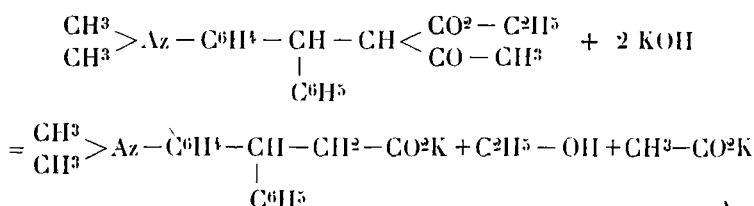
Acide Diméthylaminodiphényl-β²propionique

L'action de la potasse peut donc se représenter par l'équation :



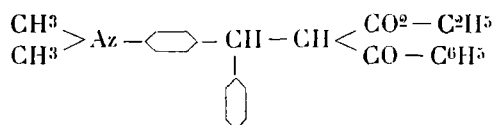
(1) C. R. de l'Ac. des sciences, Décembre 1905, p. 914.

Cependant une petite quantité de l'éther serait transformée en acide d'après l'équation suivante :



Dans les conditions de l'expérience, j'ai obtenu presque intégralement la réaction représentée par la première équation.

—————
DIMETHYLAMINOENZHYDRYL-BENZOYLACETATE D'ETHYLE



La réaction de l'éther benzoyl-acétique sur le diméthylaminobenzhydrol se produit à froid en milieu alcoolique en présence de quelques gouttes d'acide acétique, mais elle est très lente. Il est préférable de faire bouillir quelques heures un mélange équimoléculaire des deux composants, en solution alcoolique, en présence d'un peu d'acide acétique.

Par refroidissement, le ballon se tapisse de jolis cristaux blancs, soyeux, qui cristallisent de l'alcool en paillettes brillantes, fondant en tube étroit à 152-154° nc.

Le meilleur dissolvant de ce corps est un mélange d'alcool et d'éther.

Combustion

Substance : 0 gr. 1855; - CO² : 0,5285; - H²O : 0,1155

Dosage d'azote

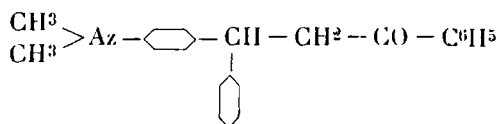
Substance	0,324	Azote	10 c/m ³ ,5
	H = 758 m _v m		t = 20°

d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ²⁶ H ²⁷ O ³ Az
C.....	77,70	C..... 77,80
H.....	6,91	H..... 6,73
Az.....	3,69	Az..... 3,19

Action de la Potasse alcoolique

DIMETHYLAMINO BENZHYDRYL-ACETOPHENONE



On fait une solution de diméthylaminobenzhydryl-benzoylacétate d'éthyle dans la potasse alcoolique au vingtième et on la maintient deux heures à l'ébullition.

Cette solution traitée par l'eau dépose un produit blanc que l'on redissout ensuite dans l'alcool pour le purifier.

On obtient ainsi de petits cristaux soyeux fondant à 100-101° et qui répondent à la formule de la diméthylaminobenzhydryl acétophénone.

Combustion

Substance : 0,1859; - CO² : 0,5705; H²O : 0,120

Dosage d'azote

Substance I. 0,2715; II. 0,3044 Azote I. 11 cm³; II. 11 cm³,7
 H_I = 758 H_{II} = 748 t_I = 18° t_{II} = 18°

d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ²³ H ²³ OAz
C.....	83,69	C..... 83,89
H.....	7,17	H..... 6,99
Az.....	4,66 et 4,38	Az..... 4,25

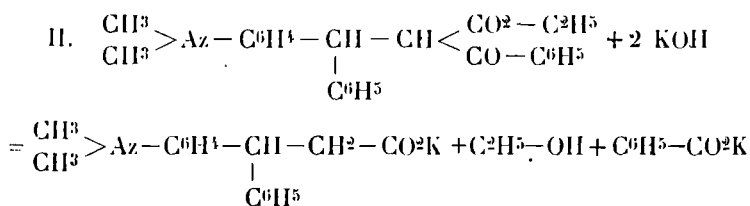
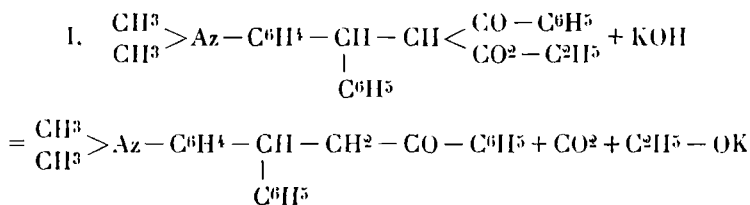
Une partie des eaux mères sodiques de la préparation est

acidulée par de l'acide acétique et laisse déposer des flocons d'acide diméthylaminodiphényl-propionique qui fondent après cristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool à 184-185°.

Une autre partie de la solution est évaporée à sec et traitée ensuite par l'acide acétique, on sèche dans le vide le produit obtenu et on le chauffe ensuite très doucement entre deux verres de montre.

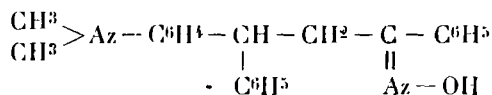
On obtient ainsi une sublimation de petits cristaux fondant à 121°, point de fusion de l'acide benzoïque.

La réaction totale de la potasse alcoolique sur le diméthylaminobenzhydryl-benzoylacétate d'éthyle peut donc se représenter par deux équations :



Dans les conditions de l'expérience les deux tiers du produit initial réagissent suivant la première des deux équations.

OXIME DE DIMÉTHYLAMINO BENZHYDRYL-ACÉTOPHÉNONE



J'ai pu caractériser la nouvelle acétophénone par son action sur le chlorhydrate d'hydroxylamine.

La réaction s'obtient en chauffant trois quarts d'heure au reflux une solution alcoolique contenant 1 gramme de diméthylaminobenzhydryl-acétophénone ; 0 gr. 5 de chlorhydrate d'hydroxylamine, et 0,8 d'acétate de soude.

Par refroidissement il se dépose des cristaux blancs qui, lavés à l'eau et dissous dans l'alcool pour purification fondent après cristallisation à 141-143° en un liquide jaune ambré.

Il faut les sécher à basse température ; ils se décomposent lentement dans l'étuve à 100°.

Combustion

Substance : 0 gr. 2005 ; - CO² : 0,5895 ; - H²O : 0,131

Dosage d'azote

Substance... 0 gr. 1649	Azote..... 11 cm ³ ,7
II - 762 m/m	t = 18°

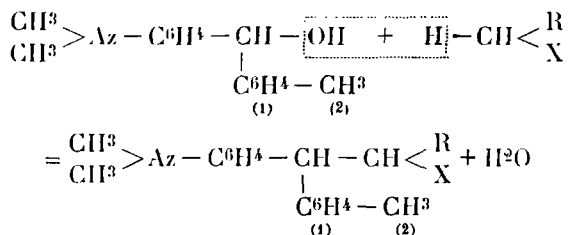
d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ²³ H ²⁴ O.N ²
C.....	80,18	C..... 80,23
H.....	7,25	H..... 6,97
Az.....	8,21	Az..... 8,13

CHAPITRE V

**Action du Diméthylaminophénylorthotolylcarbinol
sur les β dicétones et les éthers β cétoniques**

Les β -dicétones et les éthers β -dicétoniques chauffés à une température convenable en présence du diméthylaminophénylorthotolylcarbinol dégagent une molécule d'eau aux dépens de l'hydrogène méthylénique et de l'oxydride du carbinol.



Les deux radicaux se soudent pour donner un composé résultant de l'addition des deux molécules, moins une molécule d'eau.

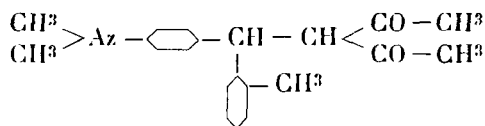
Préparation générale

Tous ces corps se préparent d'une façon très simple qui consiste à chauffer leur mélange. J'ai noté la température à laquelle commence le dégagement d'eau et celle à laquelle ce dégagement cesse.

Le tube contenant le mélange est chauffé dans un bain d'acide sulfurique dans lequel plonge un thermomètre. Quand le dégagement d'eau est terminé, on arrête l'opération et on fait cristalliser le produit dans un dissolvant approprié.

Cette méthode très simple m'a toujours réussi, à la condition de partir du carbinol pur.

I. - DIMETHYLAMINOPHENYLORTHOTOLYL
METHYLACETYLACETONE



Ce corps a été obtenu directement en chauffant au bain sulfurique un mélange de 5 grammes de carbinol et de 3 gr. 5 d'acétylacétone, pendant une demi-heure ; la température du bain variant de 130 à 140°.

On obtient ainsi une huile incolore, épaisse qui, au contact d'un mélange de benzine et d'éther de pétrole se transforme en une bouillie cristalline.

Le corps formé cristallise de l'alcool ordinaire en petites aiguilles transparentes très peu solubles dans l'alcool froid et fondant en tube étroit à 109-110°.

Combustion

Substance..... 0,1959; - CO² : 0,5605; - H²O : 0,1366

Dosage d'azote

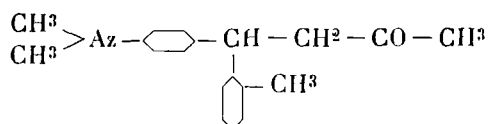
Substance..... 0,347 Azote..... 12 cm³, 7
H = 775 m/m t = 16°

d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ²⁴ H ²⁵ O ² Az
C.....	78,03	C..... 78,01
H.....	7,74	H..... 7,73
Az.....	4,38	Az..... 4,33

**Action de la Potasse alcoolique sur la
Diméthylaminophénylorthotolylméthyl-acétylacétone**

DIMETHYLAMINOPHENYLORTHOTOLYL- γ^2 BUTANONE



On dissout 10 grammes de diméthylaminophénylorthotolylméthyl-acétylacétone pure dans 20 centimètres cubes de potasse alcoolique au dixième.

On chauffe le mélange au bain marie cinq minutes environ ; puis on laisse refroidir la solution et on constate la formation de cristaux blancs fondant sur le bain de mercure aux environs de 80°.

Le corps ainsi obtenu est lavé à l'eau et dissous dans l'alcool bouillant. La solution alcoolique abandonne par refroidissement de belles lamelles incolores que l'on sèche dans le vide à 60°.

Ces cristaux chauffés lentement en tube étroit, fondent de 88 à 90° en un liquide incolore. Le corps obtenu répond à la formule de la diméthylaminophénylorthotolyl- γ^2 butanone.

Combustion

Substance..... 0 gr. 1957; - CO² : 0,5815; - H²O : 0,147

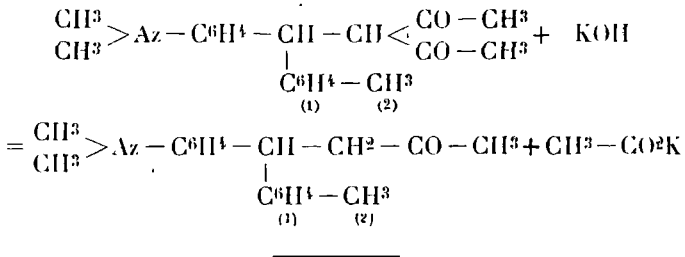
Dosage d'azote

Substance 0,2501 Azote..... 11 cm³,5
H = 760 m/m t = 19°

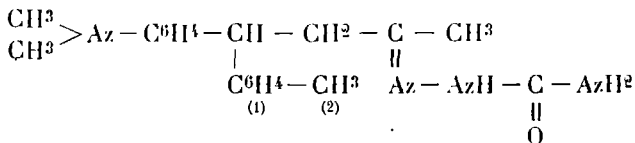
d'où en centièmes

	Trouvé		Calculé pour C ¹⁹ H ²³ (O)Az
C.....	81,03	C.....	81,13
H.....	8,30	H.....	8,18
Az.....	5,28	Az.....	4,98

Sous l'influence de la potasse, la β -dicétone se scinde en donnant la monocétone correspondante, ce qui peut se représenter par l'équation :



DIMETHYLAMINOPHENYLORTHOTOLYL- γ BUTANONE
SEMICARBAZONE



On chauffe dans l'alcool un mélange de 9,7 de diméthylaminophénylorthotolyl- γ butanone, 0,3 de chlorhydrate de semicarbazide et 0 gr. 5 d'acétate de soude.

On précipite par l'eau après douze heures de contact ; on sèche à l'étuve et on fait cristalliser dans la benzine mélangée d'éther de pétrole.

Petits cristaux blancs, fondant en tube étroit à 185-187° en donnant un dégagement gazeux.

Cette combinaison démontre la constitution cétonique de la cétone précédemment décrite.

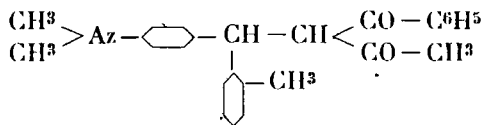
Dosage d'azote

Substance.	0,1824	Azote	25 c.5
	II = 768 m/m		T = 14°

d'où en centièmes

Trouvé		Caculé pour C ²⁰ H ²⁶ O.Az ⁴	
Az..... =	16,62	Az..... =	16,56

2. - DIMETHYLAMINOPHENYLORTHOTOLYL
METHYL-BENZOYLACÉTONE



Obtenu directement en chauffant de 150 à 170° au bain sulfurique un mélange de 9 grammes de carbinol et de 5 grammes de benzoylacétone.

Le liquide obtenu se transforme par addition de benzine en petits cristaux, fondant après plusieurs cristallisations de 143-147° en tube étroit.

Combustion

Substance : 0,1888; - CO² : 0,5605; - H²O : 0,1205

Dosage d'azote

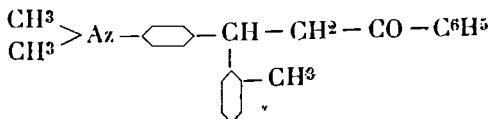
Substance..... 0,3474 Azote..... 11cm³,5
H = 770 m/m t = 13°

d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ²⁶ H ²⁷ O ² Az
C.....	80,96	C..... 81,04
H.....	7,09	H..... 7,01
Az.....	3,96	Az..... 3,63

**Action de la Potasse alcoolique sur la
Diméthylaminophénylorthotolyl-méthyl-
benzoylacétone**

DIMETHYLAMINOPHENYLORTHOTOLYL-METHYL-ACETOPHENONE

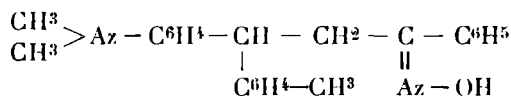


Si l'on chauffe quelques instants à l'ébullition une solution de diméthylaminophénylorthotolyl-méthyl-benzoylacétone, dans la potasse alcoolique au dixième et qu'on laisse ensuite refroidir, il se précipite des petits cristaux qui, après purification dans l'alcool, fondent en tube étroit à 109-110°, point de fusion du diméthylaminophénylorthotolyl-méthylacétophénone.

Pour caractériser ce corps je l'ai dissous dans l'alcool bouillant et j'ai ajouté à cette solution la quantité théorique de chlorhydrate d'hydroxylamine, en présence d'acétate de soude.

Après quelques heures d'ébullition, le produit est précipité par l'eau et redissout dans l'alcool.

Petits cristaux, incolores et transparents, fondant en tube étroit de 139 à 141° et répondant à la formule :



Diméthylaminophénylorthotolyl-méthylacétophénoneoxime

Combustion

Substance : 0,2135; - CO² : 0,629; - H²O : 0,14

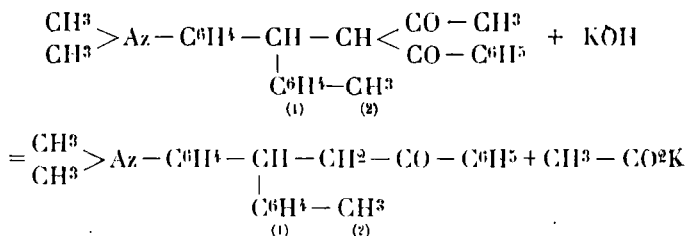
Dosage d'azole

Substance.....	0,1975	Azote	13cm ³ ,8
	H = 760 m/m		t = 17°

d'où en centièmes

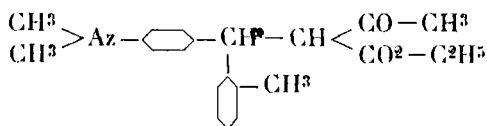
	Trouvé	Calculé pour C ²⁴ H ²⁶ O,Az ²
C.....	80,34	C..... 80,44
H.....	7,28	H..... 7,26
Az.....	8,10	Az..... 7,81

La réaction de la potasse alcoolique peut donc se représenter par l'équation :



Il y a formation de diméthylaminophénylorthotolyl-méthylacétophénone et d'acétate de potasse.

3. - DIMETHYLAMINOPHENYLORTHOTOLYL-METHYL ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE



Le mélange de 5 grammes du carbinol et de 3 grammes d'acétylacétate d'éthyle est maintenu une demi-heure à 130-140°. On obtient ainsi une huile légèrement colorée en jaune, qui cristallise très lentement par addition de benzine et d'éther de pétrole.

Les cristaux obtenus sont nettoyés à l'alcool et se présentent alors sous la forme de petits prismes incolores et brillants qui fondent sur le mercure à 108-110° n.c.

Combustion

Substance : 0,197; - H²O : 0,139; - CO² : 0,5387

Dosage d'azote

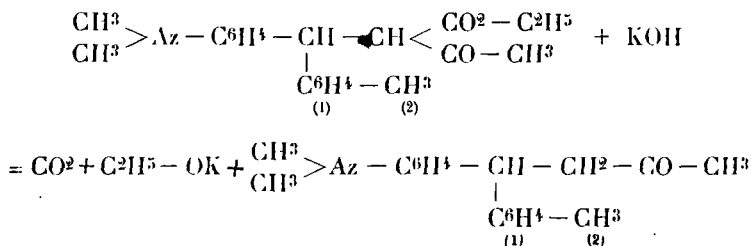
Substance.	0,3975	Azote.	13c ³ ,8
	H = 770 m/m		t = 16°

d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ²² H ²⁷ O ³ N
C.....	74,57	C. 74,78
H.....	7,84	H..... 7,64
N.....	4,11	N..... 3,96

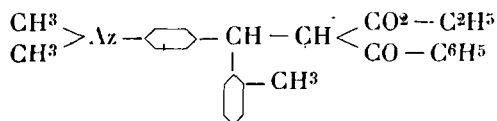
**Action de la Potasse alcoolique sur le
Diméthylaminophénylorthotolyl-méthyl
acétylacétate d'éthyle**

Le diméthylaminophénylorthotolyl-méthyl-acétylacétate d'éthyle chauffé avec de la potasse alcoolique au dixième rompt sa molécule pour donner la monocétone correspondante suivant la réaction :



On obtient de cette façon la diméthylaminophénylorthotolyl- γ -butanone fondant en tube étroit de 88 à 90° et déjà obtenue par l'action de la potasse alcoolique sur la diméthylaminophénylorthotolyl-méthyl-acétylacétone.

**DIMETHYLAMINOPHENYLORTHOTOLYLMETHYL-
BENZOYLACETATE D'ETHYLE**



J'ai employé pour préparer ce corps la méthode générale qui consiste à chauffer au bain sulfurique un mélange de l'alcool et de l'éther benzoïque:

L'eau se dégage aux environs de 130° et on obtient une huile incolore qui cristallise très lentement, dans une solution benzénique, additionnée d'éther de pétrole.

Après plusieurs cristallisations dans l'éther, on obtient de jolies petites aiguilles incolores fondant en tube étroit à 129-131° n.c.

Combustion

Substance : 0,1748; - CO² : 0,5; - H²O : 0,1090

Dosage d'azote

Substance.....	0,3533	Azote	10cm ³ ,8
	II = 760 m/m		t = 17°

d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ²⁷ H ²⁹ O ³ Az
C	78,01	C... .. 78,07
H	6,98	H..... 6,98
Az	3,54	Az

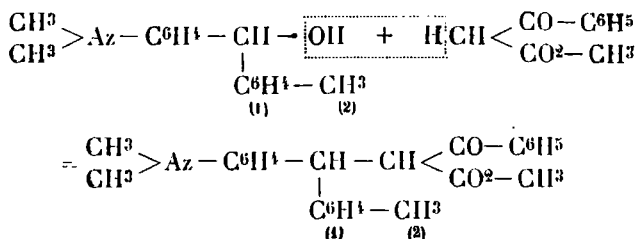
J'ai essayé la même réaction sur un mélange de carbinol et de benzoylacétate de méthyl et constaté outre le dégagement d'eau habituel, le départ d'une certaine quantité de gaz carbonique.

La température de la réaction a varié de 130 à 170°, pendant une demi-heure.

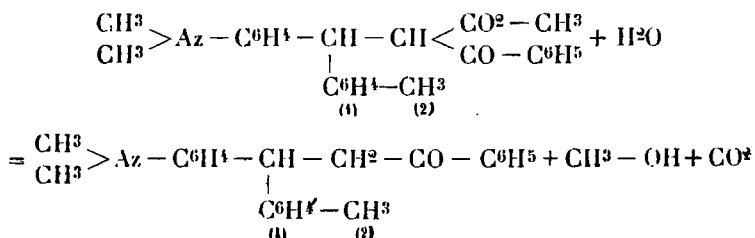
J'ai ainsi obtenu une huile épaisse cristallisant lentement. Les cristaux ont été débarrassés de l'huile qui les entourait, au moyen d'alcool froid, où ils sont peu solubles et purifiés par cristallisations dans l'alcool bouillant.

Jolies écailles jaunâtres fondant en tube étroit à 109-110°.

La réaction est la suivante :



Mais le produit formé se décompose aux dépens de l'eau de la réaction pour donner du gaz carbonique, de l'alcool méthylique et de la diméthylaminophénylorthotolyl-méthyl-acétophénone.



Combustion

Substance : 0,1965; - CO² : 0,6039; - H²O : 0,1317

Dosage d'azote

Substance..... 0,2776 Azote 10cm³
 H = 760 m/m t = 17°

d'où en centièmes

Trouvé		Calculé pour C ²⁴ H ²⁵ OAz	
C.....	83,81	C.....	83,96
H.....	7,44	H.....	7,28
Az.....	4,17	Az.....	4,08

DIMETHYLAMINOPHENYLORTHOTOLYL-METHYL
ACETOPHENONEOXIME

J'ai pu caractériser la monocétone ainsi formée par sa combinaison avec l'hydroxylamine.

L'oxime se forme facilement en faisant bouillir quelques heures une solution alcoolique de la cétone, à laquelle on a ajouté la quantité théorique de chlorhydrate d'hydroxylamine, en présence d'acétate de soude.

On précipite la solution par l'eau ; on obtient une huile qui durcit bientôt.

On dissout ce corps dans l'éther ; on sèche la solution avec du sulfate de soude anhydre et on ajoute de l'éther de pétrole. On obtient ainsi des petits cristaux blancs, fondant en tube étroit à 139-141°.

Dosage d'azote

Substance.....	0,14	Azote.....	9cm ³ ,8
H = 754 m/m		t = 18°	
Trouvé		Calculé pour C ²⁴ H ²⁶ OAz ²	
Az..... =	8,01	Az..... =	7,82

Ce corps avait déjà été obtenu par l'action de l'hydroxylamine sur la diméthylaminophénylorthotolyl-méthyl-acétophénone, provenant de l'action de la potasse alcoolique sur la diméthylaminophénylorthotolyl-méthyl-benzoylacétone. Son analyse complète a été faite à cette occasion.

**Action de la Potasse alcoolique
sur le Diméthylaminophénylorthotolyl-méthyl-
benzoylacétate d'éthyle**

On dissout 2 grammes de diméthylaminophénylorthotolyl-méthyl-benzoylacétate d'éthyle dans cinq centimètres

cubes de potasse alcoolique au dixième et on chauffe la solution une demi-heure au bain-marie.

Par addition d'alcool et refroidissement lent, il se dépose peu à peu, des petites aiguilles incolores qui cristallisent très bien de l'alcool.

Ce corps fond en tube étroit à 109-110°, point de fusion déjà indiqué pour le Diméthylaminophénylorthotolyl-méthylacétophénone.

Dosage d'azote

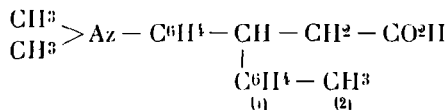
Substance.....	0,2535	Azote.....	9cm ³
H = 766		t = 23°	

d'où en centièmes

	Trouvé		Calculé pour C ²⁴ H ²⁵ O.Nz
Az..... = 4,03	Az..... = 4,08

On traite ensuite la solution alcoolique par l'eau pour y précipiter les dernières traces de l'acétone et on ajoute à la solution alcaline obtenue, après filtration du résidu, de l'acide acétique étendu jusqu'à neutralisation exacte. On recueille sur filtre le précipité formé.

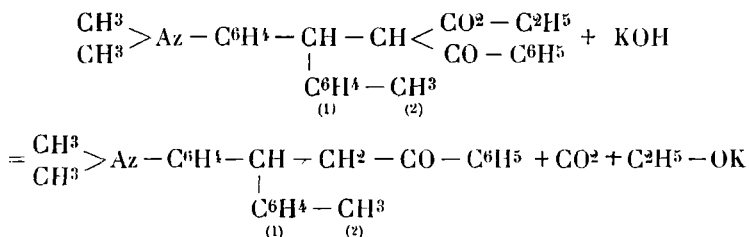
Ce précipité a été dissous dans l'eau bouillante additionnée d'un peu d'alcool. La solution abandonnée, laissa déposer des cristaux incolores, fondant en tube étroit à 160-162° n.c., point de fusion indiqué par Baillon et répondant à l'acide diméthylaminophénylorthotolyl-propionique.



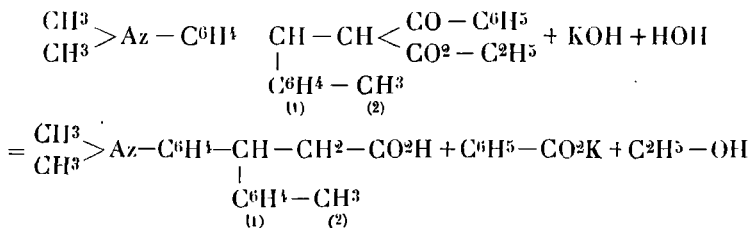
Me basant sur ces résultats, j'ai été amené à supposer que la potasse réagit de deux façons distinctes.

Dans une première phase une certaine quantité du

produit se décompose en monocétone et en alcool éthylique :



Dans une seconde phase, une partie du même produit subit la rupture dans l'autre branche, en donnant une molécule d'acide benzoïque et une molécule d'acide diméthylaminophénylorthotolyl-β²propionique :



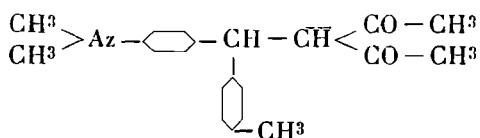
J'ai d'ailleurs isolé l'acide benzoïque, en chauffant, entre deux verres de montre, le mélange brut des deux acides, obtenus par précipitation de la solution alcaline par l'acide acétique.

Je n'ai pas réussi en faisant varier les conditions de l'expérience à obtenir intégralement l'une ou l'autre des deux réactions ; la formation de monocétone a toujours été accompagnée d'une certaine quantité de l'acide diméthylaminophénylorthotolyl-propionique.

CHAPITRE VI

**Dérivés du
Diméthylaminophénylparatolyl-carbinol**

I. - DIMETHYLAMINOPHENYLPARATOLYL-METHYL-
ACETYLACETONE



Ce corps se prépare très facilement en chauffant aux environs de 130-160° au bain sulfurique, un mélange de 10 parties du carbinol et de 5 parties d'acétylacétone. La réaction est intégrale. Lorsque l'eau a cessé de se dégager, on ajoute au mélange quelques gouttes de benzine et on abandonne à cristallisation. On lave la masse cristalline à l'alcool froid.

Le composé nouveau cristallise de l'alcool en jolies aiguilles incolores fondant en tube étroit à 134-135° n.c.

Dosage d'azote

Substance.	0,2679	Azote	10cm ³ ,3
	H = 760 m/m		t = 18°

d'où en centièmes

	Trouvé		Calculé pour C ²¹ H ²⁵ O ² Az
Az	= 4,44	Az	= 4,33

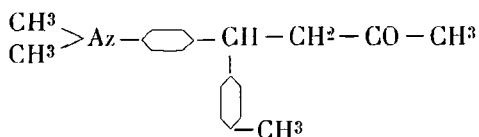
Dans un autre essai, 6 grammes du carbinol ont été mélangés avec 2 gr. 5 d'acétylacétone dans 50 cm³ d'alcool à 80°. On ajoute au mélange 2 cm³ d'acide acétique et on chauffe le tout 5 heures, au bain-marie.

La solution précipitée par l'eau, donne 7 grammes de la combinaison pure fondant à 134-135°.

Le rendement théorique pour C²¹H²⁵O²Az serait de 8 grammes.

Action de la Potasse Alcoolique

DIMETHYLAMINOPHENYLPARATOLYL-γ²BUTANONE



On emploie une solution de potasse alcoolique dixième, dans laquelle on dissout 6 grammes de diméthylaminophénylparatolylméthylacétylacétone. On chauffe le mélange une heure au bain-marie, puis on traite la solution par l'eau et on recueille, après dessiccation, quatre grammes de ce produit.

Ce corps ne se purifie que dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole ; on fait la solution dans un flacon bouché et au bout de quelques jours, on obtient un dépôt de cristaux sur les parois du vase. Le point de fusion du nouveau corps est de 57-59° en tube étroit.

Combustion

Substance : 0,1907 ; - CO² : 0,567 ; - H²O : 0,145

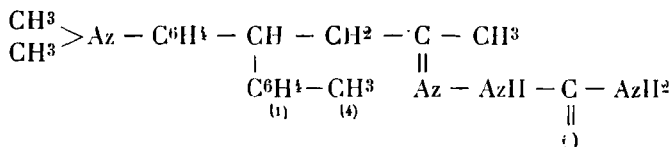
Dosage d'azole

Substance... 0 gr. 2219 Azote..... 9 cm³,9
 H = 764 m/m t = 15°

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ H ²³ OAz
C.....	81,09	C..... 81,13
H.....	8,44	H..... 8,18
Az.....	5,20	Az..... 1,98

DIMETHYLAMINOPHENYLPARATOLYL-BUTANONE-SEMICARBAZONE



Dans l'alcool à 75 % on dissout :
 1 gr. 5 de butanone, 0 gr. 5 de chlorhydrate de semi
 carbazide et 1 gr. d'acétate de soude.

Après douze heures de contact, on précipite par l'eau un
 produit blanc, que l'on sèche à l'étuve à 100°.

Ce corps cristallise facilement dans la benzine et éther
 de pétrole mélangés. Il fond à 168-169° en dégageant des
 bulles gazeuses.

Combustion

Substance : 0,1952; - CO² : 0,5069; - H²O : 0,137

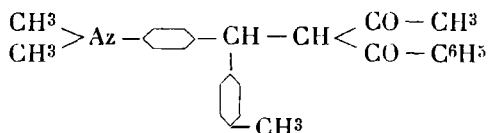
Dosage d'azote

Substance.....	0,1805	Azote.....	25 cm ³ ,6
	H = 770 m/m		t = 16°

d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ²⁰ H ²⁶ OAz ⁴
C.....	70,82	C..... 71,00
H.....	7,79	H..... 7,69
Az.....	16,75	Az..... 16,56

2. - DIMETHYLAMINOPHENYLPARATOLYL-METHYL-
 BENZOYLACETONE



La préparation de ce corps est identique à celle du corps
 précédent; le dégagement d'eau se produit à une tempé-

rature un peu plus élevée. Le mélange des deux corps a été chauffé de 130 à 170°, durant une demi-heure, en élevant lentement la température du bain. Le corps ainsi formé cristallise de l'alcool, en petites aiguilles soyeuses, légèrement jaunâtres. Il fond en tube étroit de 190 à 194° en se décomposant.

Combustion

Substance : 0,2069; - CO² : 0,6144; H²O : 0,1365

Dosage d'azote

Substance.....	0,289	Azote.....	9 cm ³
	H = 756 m/m		t = 12°

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ²⁶ H ²⁷ O ² .Az
C.....	80,98	C..... 81,04
H.....	7,32	H..... 7,01
Az.....	3,67	Az..... 3,63

La potasse alcoolique au dixième transforme ce corps en Diméthylaminophénylparatolyl-méthylacétophénone, fondant à 114-116°.

O-DIMETHYLAMINO-P-METHYL-BENZHYDRYL-
BENZOYLACETATE D'ETHYLE

Le mélange de dix parties de carbinol et de huit parties de benzoylacétate d'éthyle est chauffé, au bain sulfurique, de 130 à 140°. On constate un vif dégagement d'eau. L'huile de couleur verdâtre est additionnée de benzine et d'éther de pétrole et abandonnée à cristallisation. Il se dépose lentement des petits cristaux entourés d'huile que l'on redissout dans l'alcool, pour les purifier. On obtient ainsi des petites aiguilles soyeuses peu solubles dans l'alcool froid et fondant de 140 à 152°.

Espérant obtenir ce corps à l'état de pureté, j'ai tenté de

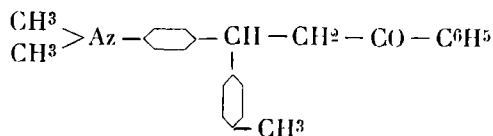
le produire par ébullition du mélange de la solution alcoolique du carbinol et du benzoylacétate d'éthyle.

A cet effet, j'ai introduit dans un petit ballon 1 gr. du carbinol pur et 0,8 d'éther benzoylacétique et ajouté 5cm³ d'alcool additionnés de deux gouttes d'acide acétique.

Après trois heures d'ébullition, la solution dépose de jolis cristaux qui, après plusieurs cristallisations, fondent mal de 135 à 150°.

Action de la Potasse Alcoolique

DIMETHYLAMINOPHENYLPARATOLYL-METHYL-ACETOPHENONE



La réaction est absolument identique à celle qui se passe pour l'isomère ortho.

Il suffit de chauffer le corps qui vient d'être décrit quelques minutes avec de la potasse alcoolique au dixième et de laisser refroidir la solution ainsi obtenue.

Il se précipite bientôt de jolis prismes, légèrement jaunâtres qui, après cristallisation dans l'alcool, fondent en tube étroit à 114-116°.

Combustion

Substance : 0,187; - CO² : 0,5747; - H²O : 0,1232

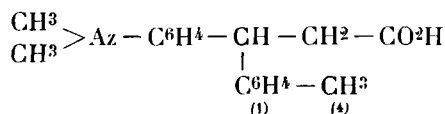
Dosage d'azote

Substance	0,2992	Azote	11 cm ³
H = 760 m/m		t = 18°	

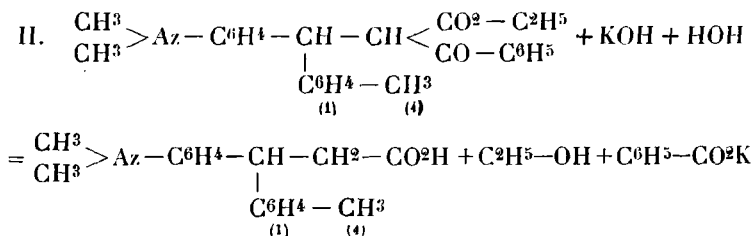
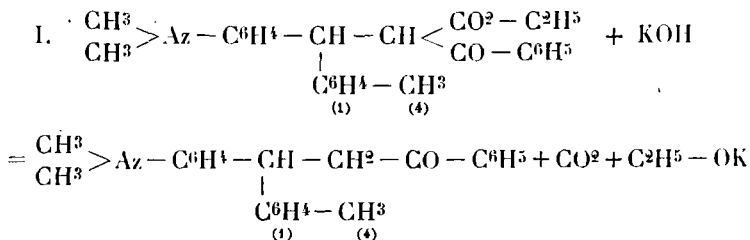
paratolyl-méthyl-acétophénone, est neutralisée par l'acide acétique.

On obtient des aiguilles cristallines qui fondent, après purification, à 172° sur le mercure.

Le corps obtenu est l'acide paradiméthylaminophényl-paratolyl-β²-propionique décrit par Baillon (1).



L'action de la potasse alcoolique peut donc être représentée par les deux équations.



Une partie du produit se transforme suivant la formule (1) tandis qu'une petite quantité subit la réaction représentée par la formule (2).

(1) Baillon, doctorat 1909 - p. 90. Faculté des Sciences de Lille.

CHAPITRE VII

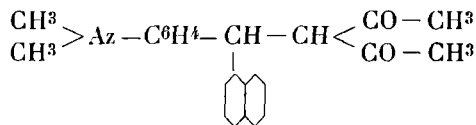
**Action du Diméthylaminophényl- α -naphtyl-carbinol
sur les β dicétones et les éthers β dicétoniques**

Ces nouvelles combinaisons ont pu être obtenues soit par la méthode employée dans la série précédente, c'est-à-dire en chauffant le mélange des composants, à une température déterminée qui varie avec la dicétone ou l'éther employé, soit encore plus simplement en dissolvant les deux composants dans de l'alcool ordinaire et, en ajoutant au mélange quelques gouttes d'acide acétique.

Les deux procédés sont applicables aux combinaisons de l'acétyl acétone et de l'éther acétyl acétique.

Mais, dans le cas de la benzoylacétone et de l'éther benzoylacétique, il est préférable d'employer la première méthode. Le produit se purifie plus facilement.

1. - DIMETHYLAMINOPHENYL- α -NAPHTYL-METHYL-
ACETYLACETONE



Ce corps a été obtenu facilement par la méthode générale. L'opération dure environ une demi-heure. L'eau se dégage aux environs de 150°. On obtient finalement une masse brun clair, que l'on dissout dans quelques gouttes d'acétone.

On précipite cette solution par l'éther sulfurique. On obtient ainsi de jolies aiguilles incolores, que l'on fait recristalliser dans l'alcool bouillant.

On peut également obtenir cette combinaison en maintenant cinq heures, un mélange moléculaire des deux composants, dans l'alcool bouillant, additionné de quelques gouttes d'acide acétique. Le rendement est théorique et le composé se précipite à l'état de pureté.

La diméthylaminophényl- α -naphtyl-méthyl-acétylacétone fond en tube étroit à 143-145°.

Combustion

Substance : 0,1785; - CO² : 0,5245; - H²O : 0,1142

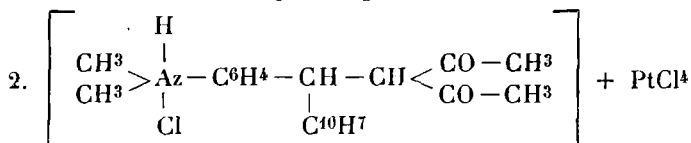
Dosage d'azote

Substance. 0,358 Azote. 12 cm³,5
 H = 748 m/m t = 17°

d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ²⁴ H ²⁵ O ² N
C	80,13	C 80,22
H	7,10	H 6,96
N	3,98	N 3,89

Chloroplatinate de diméthylamino-phényl- α -naphtyl méthyl-acétylacétone



Obtenu en mélangeant les solutions chlorhydriques de diméthylaminophényl- α -naphtyl-méthyl-acétylacétone et de chlorure de platine.

Précipité jaune, soluble dans l'alcool qui fond à l'étuve, puis se solidifie en écailles, jaune clair.

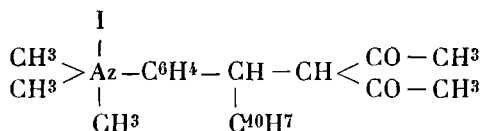
Dosage de platine

Substance. 0,3304 Pt. 0,057

soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁴⁸ H ⁵² O ⁴ N ² CL ⁶ PL
Pt.	17,25	Pt. 17,27

Iodométhylate de diméthylaminophényl- α -naphtyl-
méthyl-acétylacétone



Un mélange de 5 grammes du dérivé de l'acétylacétone et de 2 grammes d'iodure de méthyle est placé en tube scellé et chauffé cinq heures au bain-marie.

On ne constate aucune pression à l'ouverture. Le tube renferme un amas de cristaux blancs, très durs, que l'on dissout dans l'alcool méthylique.

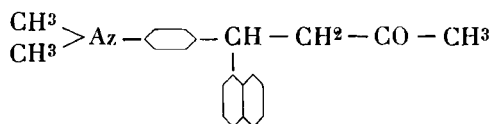
Après plusieurs cristallisations, on obtient un corps blanc en cristaux agglomérés qui, chauffé lentement en tube étroit, commence à se décomposer à 175° en abandonnant des bulles gazeuses et est complètement fondu à 190°.

Dosage d'iode

Substance.	0,3746	AgI.....	0,1743
d'où en centièmes			
Trouvé		Calculé pour C ²⁵ H ²⁸ O ² NI	
I.....	25,14	I.....	25,34

Action de la Potasse alcoolique

DIMETHYLAMINOPHENYL- α -NAPHTYL-BUTANONE



Dans une solution alcoolique de potasse au dixième maintenue à l'ébullition, on ajoute 10 grammes de diméthylamino-phényl- α -naphtyl-méthyl-acétyl-acétone et on laisse bouillir le mélange durant un quart d'heure.

Le corps se dissout d'abord ; puis il se précipite une huile moins soluble que le produit primitif. On ajoute de l'alcool pour redissoudre cette huile et on laisse refroidir lentement. Il se dépose alors des petits cristaux grisâtres qui cristallisent très bien de l'alcool, en paillettes argentées, très caractéristiques et fondent en tube étroit à 124°5 - 125°5 (nc.)

Combustion

Substance : 0,1783; - CO² : 0,5435; - H²O : 0,1168

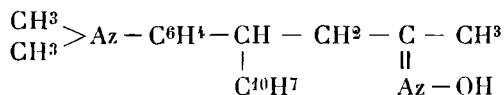
Dosage d'azote

Substance..... 0,29 Azote..... 11 cm³,5
 H = 756 m/m t = 15°

d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ²² H ²³ ON
C.....	83,13	C..... 83,28
H.....	7,27	H..... 7,25
N.....	4,61	N..... 4,41

DIMETHYLAMINOPHENYL- α -NAPHTYL-BUTANONE-OXIME



Le mélange de 1 gr. 5 de la butanone et de 0 gr. 5 de chlorhydrate d'hydroxylamine en présence d'acétate de soude est maintenu en solution alcoolique bouillante durant une heure.

Le corps précipité par l'eau est redissout dans l'alcool où il est peu soluble.

Jolis prismes opaques, séchés dans le vide en présence d'acide sulfurique.

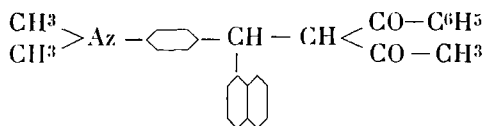
Ce corps se décompose déjà vers 70°, quand on le chauffe en tube étroit très lentement.

Dosage d'azole

Substance.	0,2668	Azote.....	19 cm ³
	H = 768 m/m		t = 12°

d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ²² H ²⁴ ON ²
N.....	8,54	N..... 8,43

DIMETHYLAMINOPHENYL- α -NAPHTYL-METHYL-BENZOYLACETONE

Obtenu par chauffage direct du mélange intime de 1 gr. du carbinol avec 0 gr. 7 de benzoyl-acétone de 150 à 170°. L'opération dure une demi-heure. On ajoute à l'huile brune obtenue, son volume de benzine puis lentement de l'éther de pétrole. On obtient une masse cristalline que l'on fait recristalliser dans l'alcool. Ce même composé a été obtenu en maintenant huit heures à l'ébullition, la solution alcoolique du mélange des deux composants, additionnée de quelques gouttes d'acide acétique.

Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, le corps se présente en belles aiguilles soyeuses, blanches, très légères et se décomposant en tube étroit de 187 à 192° en donnant un liquide jaunâtre.

Dosage d'azole

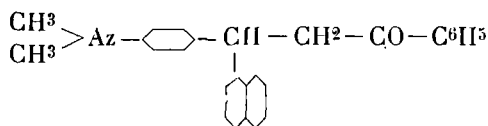
Substance.	0,4285	Azote.....	12 cm ³ ,5
	H = 760 m/m		t = 19°

d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ²⁹ H ²⁷ O ² N
N.....	3,35	N..... 3,32

Action de la Potasse alcoolique

DIMETHYLAMINOPHENYL- α -NAPHTYL-METHYL-ACETOPHENONE



La réaction est très rapide ; il suffit de chauffer cinq minutes le composé de la benzoylacétone avec une solution de potasse alcoolique au dixième, pour voir se précipiter des aiguilles jaunâtres, très peu solubles dans l'alcool bouillant et fondant brutes à 158-161° sur le mercure. Ces cristaux sont purifiés et fondent alors en tube étroit à 159-161°.

Dosage d'azote

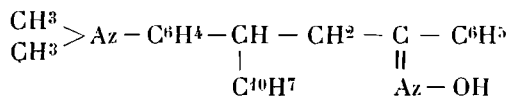
Substance.....	0,314	Azote.....	10cm ³
H = 764 m ³ /m		t = 15°	

d'où en centièmes

Trouvé	Calculé pour C ²⁷ H ²⁵ ON
N..... 3,75	N..... 3,69

Ce corps dont l'analyse a été faite à propos du diméthylamino-phényl- α -naphtyl-méthyl-benzoylacétate d'éthyle a été caractérisé par la combinaison qu'il donne avec l'hydroxylamine.

DIMETHYLAMINOPHENYL- α -NAPHTYL-METHYL-ACETOPHENONE-OXIME



Petits cristaux incolores, brillants, fondant en tube étroit à 153-154° en donnant une huile légèrement jaunâtre, obtenus par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur

le diméthylaminophényl- α -naphtyl-méthyl-acétophénone, en présence d'acétate de soude et d'alcool bouillant.

Combustion

Substance : 0,1818; - CO² : 0,545; - H²O : 0,111

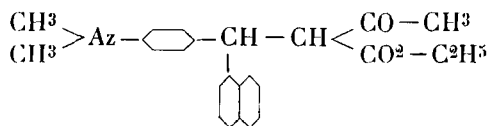
Dosage d'azote

Substance 0,1973 Azote 12 cm³,9
H = 748 m/m t = 18°

d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ²⁷ H ²⁶ ON ²
C	81,75	82,23
H	6,78	6,59
N	7,37	7,10

DIMETHYLAMINOPHENYL- α -NAPHTYL-METHYL-
ACETYLACETATE D'ÉTHYLE



Ce corps a été obtenu en chauffant au bain sulfurique de 130 à 160° et en élevant graduellement la température, le mélange de carbinol et d'éther acétylacétique. L'huile de couleur brune est additionnée de quelques gouttes d'acétone et d'éther et abandonnée à cristallisation. Il se forme, lentement, des cristaux en étoiles le long des parois du vase. Ces cristaux sont lavés à l'éther pour les séparer de l'huile qui les imprègne et redissous dans l'alcool chaud.

La solution alcoolique abandonne des cristaux transparents en tables qui deviennent opaques à l'étuve et fondent en tube étroit à 134-137°. J'ai pu reproduire le même corps en abandonnant un mélange de 5 gr. de carbinol et de 2 gr.5 d'acétylacétate d'éthyle dans l'acide acétique à froid. Au bout de trois jours, on ajoute de l'alcool et il se dépose

des cristaux qui, redissous dans un mélange de benzine et d'alcool, se précipitent à l'état pur.

La réaction est beaucoup plus rapide, si l'on maintient le mélange dans l'alcool à l'ébullition. Il faut alors quatre heures pour que le terme de la réaction soit atteint.

Combustion

Substance : 0,185; - CO² : 0,522; - H²O : 0,117

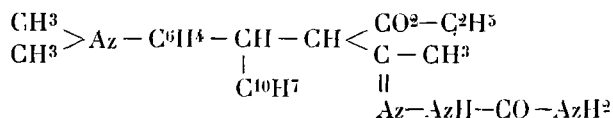
Dosage d'azote

Substance. 0,302 Azote 9cm³,8
 H = 758 m/m t = 20°

d'où en centièmes

	Trouvé		Calculé pour C ²⁵ H ²⁷ O ³ N
C	76,95	C	77,12
H	7,05	H	6,93
N	3,70	N	3,59

DIMETHYLAMINOPHENYL- α -NAPHTYL- METHYL-ACETYLACETATE D'ETHYLE-SEMICARBAZONE



Ce corps se forme facilement, lorsqu'on ajoute à une solution alcoolique froide de la combinaison du carbinol et de l'acétylacétate d'éthyle, la quantité théorique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude. Au bout de douze heures, la solution est précipitée par l'eau. On sèche le produit obtenu et on le fait recristalliser dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole.

Petits cristaux blancs, fondant en se décomposant de 190 à 210° en donnant un liquide rouge qui dégage des bulles gazeuses.

*Combustion*Substance : 0,1822; - CO² : 0,4665; - H²O : 0,114*Dosage d'azote*

Substance.....	0,2215	Azote.....	24cm ³
	H = 752 m/m'		t = 13°

d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ²⁶ H ³⁰ O ³ N ⁴
C.....	69,82	C.. 69,95
H.....	6,95	H..... 6,72
N.....	12,66	N..... 12,55

Action du Sodium alcoolique

6 grammes de diméthylaminophényl- α -naphtyl-méthyl-acétylacétate d'éthyle ont été chauffés, en présence de 1 gr. 5 de sodium, dans l'alcool, pendant une heure au reflux.

On précipite ainsi, par refroidissement, une huile qui se transforme bientôt en petites aiguilles jaunâtres que l'on lave à l'eau et que l'on sèche.

Ce corps recristallisé de l'alcool bouillant, fond en tube étroit à 124-125°5.

C'est la diméthylaminophényl- α -naphtyl-butanone déjà obtenue par l'action de la potasse alcoolique sur le dérivé de l'acétylacétone.

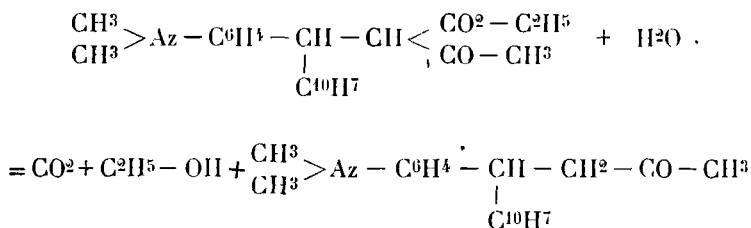
Dosage d'azote

Substance.....	0,3835	Azote.....	15 c/m ³ ,2
	H = 766 m/m		t = 15°

d'où en centièmes

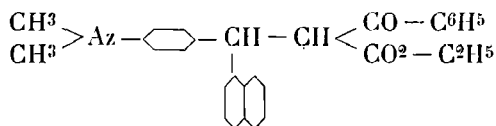
	Trouvé	Calculé pour C ²² H ²³ OAz
Az.....	4,52	Az..... 4,41

La réaction peut être représentée de la façon suivante.



J'ai obtenu dans cette opération un rendement de 4 gr. 4 en monocétone et le rendement théorique calculé est de 4 gr. 88.

DIMETHYLAMINOPHENYL- α -NAPHTYL-METHYL-
BENZOYLACETATE D'ÉTHYLE



Si l'on chauffe au bain sulfurique de 140 à 160° une molécule de carbinol et une molécule de benzoylacétate d'éthyle on remarque un violent dégagement d'eau et la réaction prend fin au bout de 25 à 30 minutes.

Le liquide huileux, de couleur jaune, est dissous dans quelques gouttes de benzine additionnée d'éther; le mélange cristallise.

En opérant sur 8 grammes de carbinol et 6 grammes d'éther benzoylacétique, le rendement brut a été de 9 grammes.

Le corps se précipite pur de sa solution dans un mélange de benzine et d'éther. Il se présente en petits cristaux blancs, soyeux, fondant en tube étroit de 162 à 165°.

*Combustion*Substance : 0,2063; - CO² : 0,603; - H²O : 0,1199*Dosage d'azote*

Substance.....	0,4559	Azote.....	13 cm ³ ,6
	H = 754 m/m		t = 19°

d'où en centièmes

	Trouvé		Calculé pour C ³⁰ H ²⁹ O ³ Az
C.....	79,71	C.....	79,82
H.....	6,45	H.....	6,43
Az.....	3,40	Az.....	3,10

Corps très soluble dans la benzine, même à froid, peu soluble dans l'éther et insoluble dans l'éther de pétrole. Il se dissout à froid dans les acides acétique et chlorhydrique, sans coloration.

La solution dans l'alcool chlorhydrique précipite des cristaux jaunes par le chlorure de platine.

Action du Chlorhydrate d'hydroxylamine

Un mélange des solutions alcooliques du corps précédent et de chlorhydrate d'hydroxylamine a été maintenu dix heures à l'ébullition en présence d'acétate de soude. Après précipitation par l'eau et cristallisation dans l'alcool, le produit qui fond de 162 à 165° a été identifié par l'analyse, avec le corps primitif.

Dosage d'azote

Substance.....	0,2604	Azote.....	7cm ³ ,2
	H = 760 m/m		t = 16°

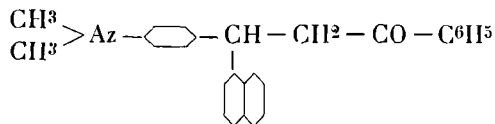
d'où en centièmes

	Trouvé		Calculé pour
			C ³⁰ H ²⁹ O ³ Az C ³⁰ H ³⁰ O ³ Az ²
Az.....	3,22	Az.....	3,10 Az..... 6,00

Il y a donc lieu de croire que l'oxime ne se forme pas dans ces conditions.

Action du Sodium alcoolique

DIMETHYLAMINOPHENYL- α -NAPHTYL-METHYL-ACETOPHENONE



Ce corps s'obtient par ébullition de la solution de Diméthylaminophényl- α -naphtyl-méthyl-benzoylacétate d'éthyle dans la potasse au dixième.

La solution limpide se trouble peu à peu et il se précipite, même à l'ébullition, quand la solution alcaline n'est pas trop étendue de jolis cristaux incolores qui séchés, fondent à 159-161°.

L'opération a été faite sur 4 grammes de produit pur qui ont donné 2 grammes de Diméthylaminophényl- α -naphtyl-méthyl-acétophenone.

Combustion

Substance : 0,172; - CO² : 0,538; - H²O : 0,102

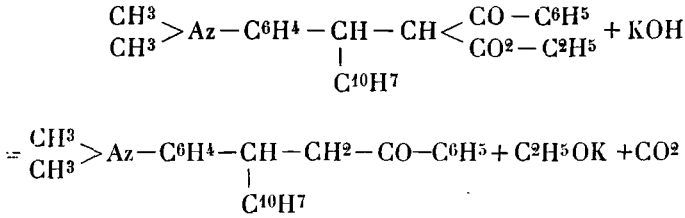
Dosage d'azote

Substance	0,2932	Azote	9cm ³ ,3
	H = 770 m/m		t = 18°

d'où en centièmes

	Trouvé		Calculé pour C ²⁷ H ²⁵ OAz
C	85,30	C	85,48
H	6,58	H	6,59
Az	3,71	Az	3,69

Nous avons vu par le rendement obtenu que la réaction n'était pas totale; tout le diméthylaminophényl- α -naphtyl-méthyl-benzoylacétate d'éthyle n'est pas transformé en diméthylaminophényl- α -naphtyl-méthyl-acétophénone suivant l'équation :



En effet 4 grammes de produit primitif devraient donner dans ce cas 3 grammes 25 du nouveau composé. Il est facile de voir ce que devient la portion du corps, non retrouvé.

Si l'on neutralise exactement les eaux alcalines provenant de la saponification de l'éther benzoylacétique, on obtient un précipité qui, lavé et séché pèse 1 gramme. Il est constitué par un mélange d'acide diméthylamino-phényl- α -naphtyl-propionique et d'acide benzoïque.

On lave le mélange à l'eau bouillante, pour enlever l'acide benzoïque et on fait cristalliser le résidu dans un mélange d'eau et d'alcool.

Le corps obtenu fond en tube étroit à 183-184°.

Dosage d'azote

Substance.	0,2301	Azote.	9cm ³ ,1
	H = 754 m/m		t = 16°

d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ²¹ H ²¹ O ² Az
Az.	4,57	Az. 4,38

Sel d'argent

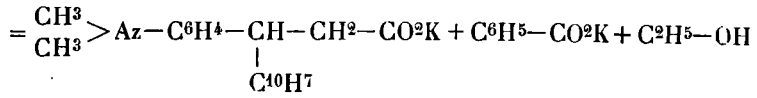
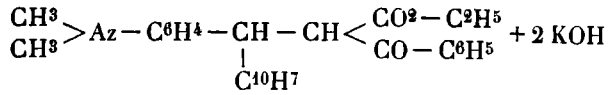
Substance.	0,3222	Ag.	0,0815
--------------------	--------	-------------	--------

d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ²¹ H ²⁰ O ² AzAg
Ag.	25,29	Ag. 25,11

Ce corps a déjà été décrit par M. Fosse. Une seconde partie de diméthylaminophényl- α -naphtyl-méthyl-benzylo-

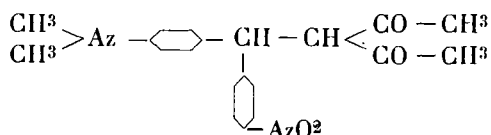
acétate d'éthyle se transforme donc suivant l'équation :



CHAPITRE ANNEXE

**Action de l'Acétylacétone sur le
Diméthylaminophényl-paranitrophenyl carbinol**

DIMETHYLAMINOPHENYL-P-NITROPHENYL-
METHYL-ACETYLACETONE



Cette combinaison a été obtenue en chauffant au bain sulfurique de 120 à 160° un mélange de diméthylaminophényl-paranitrophenyl carbinol et d'acétylacétone, pendant une demi-heure.

Le liquide obtenu est traité par un mélange de benzine et d'éther de pétrole, puis abandonné à cristallisation. Petits cristaux, jaune serin qui, après quatre cristallisations successives dans l'alcool, fondent en tube étroit de 129 à 131°.

Cette combinaison a été obtenue avec meilleurs rendements en abandonnant à froid un mélange de 2 gr. 5 de carbinol et de 1 gr. d'acétylacétone en dissolution dans l'acide acétique.

Après vingt-quatre heures de contact, on précipite la solution par l'alcool et on obtient des cristaux jaunes fondant à 129-131°.

Combustion

Substance : 0,1984; - CO² : 0,4925; - H²O : 0,111

Dosage d'azote

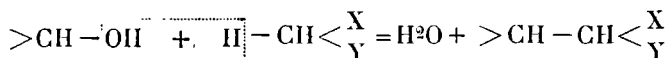
Substance.	0,2467	Azote	17 cm ³
	H = 760 m/m		t = 18°

d'où en centièmes

	Trouvé		Calculé pour $C^{20}H^{22}O^4Az^2$
C	67,70	C	67,79
H	6,21	H	6,21
Az	7,95	Az	7,90

Conclusions

J'ai préparé 46 nouveaux corps engendrés par une réaction nouvelle due au remplacement direct de l'oxhydrile par des radicaux méthyléniques.



J'ai ainsi pu, par un processus chimique absolument nouveau, éliminer une molécule d'eau entre

le Xanthidrol

le Dinaphtopyranol

les Diméthylaminobenzhydrol

d'une part, et les molécules méthyléniques suivantes, d'autre part :

Acétylacétate d'éthyle

Benzoylacétate d'éthyle

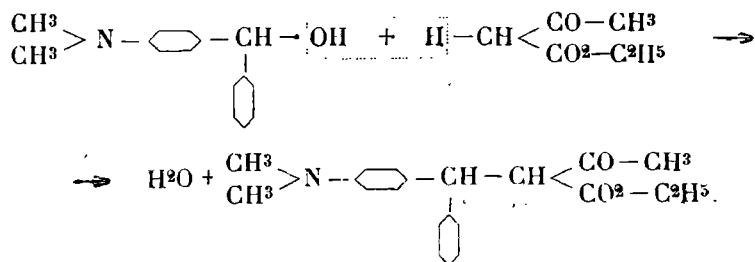
Acétylacétone

Benzoylacétone

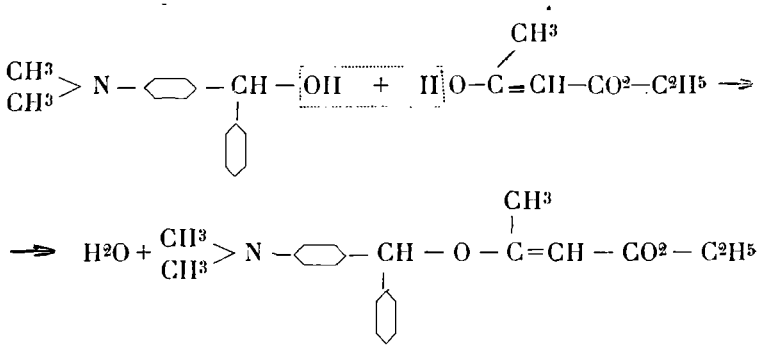
Les nouveaux composés ainsi préparés se scindent, souvent, au contact des acides minéraux en régénérant leurs composants.

Ce phénomène pourrait, peut-être, s'expliquer en admettant que le radical alcoolique est soudé au radical méthylénique par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène.

La condensation n'aurait pas lieu suivant le schéma



La soudure des deux radicaux ne se produirait pas entre 2 atomes de carbone, mais par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, pour donner des éthers de la fonction alcool éthylénique de la molécule méthylénique œnolisé.



Nous démontrons aisément que nos dérivés ne sont pas des éthers à formule œnolique, en effet :

1° Ils donnent des oximes et des semicarbazones, réactions incompatibles avec une formule en O.

2° Ils se dégradent aisément en monocétones.

J'ai voulu voir en outre si la présence du groupe électro-négatif nitré n'était pas un obstacle à la réalisation de la réaction et c'est dans ce but que j'ai essayé de combiner avec l'acétylacétone un carbinol secondaire, nitré dans un noyau.

J'ai pu ainsi, par une méthode simple, préparer une nouvelle série de composés appartenant aux groupes :

Éthers β -cétoniques
 β -dicétones
 Monocétones.

J'ai enfin, décrit quelques combinaisons de ces corps avec l'hydroxylamine, la semicarbazide, ce qui a permis de fixer leur constitution.

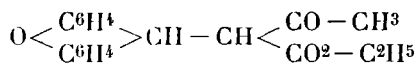
Je terminerai cette étude par la nomenclature des corps obtenus.

NOUVEAUX COMPOSÉS A FONCTION

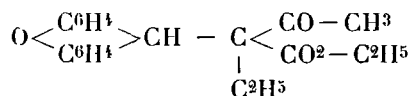
I. — ETHER β CÉTONIQUE

a) Série du Xanthydrol

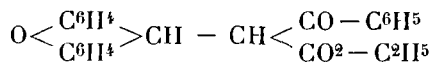
1. XANTHYL-ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE



2. XANTHYL-ÉTHYLACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE

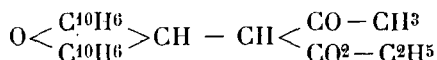


3. XANTHYL-BENZOYLACÉTATE D'ÉTHYLE



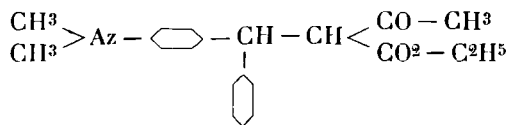
b) Série du Dinaphtopyranol

4. DINAPHTOPYRYL-ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE

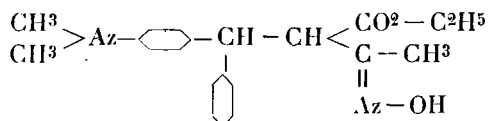


c) Série du Diméthylamino-benzhydrol

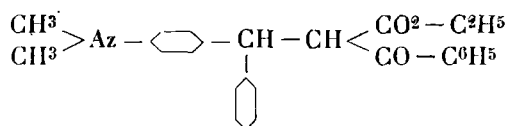
5. DIMÉTHYLAMINOENZHYDRYL-ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE



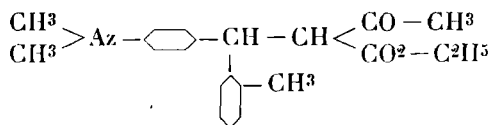
6. OXIME



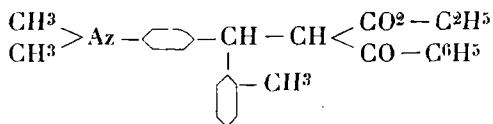
7. DIMÉTHYLAMINO-BENZHYDRYL-BENZOYLACÉTATE D'ÉTHYLE



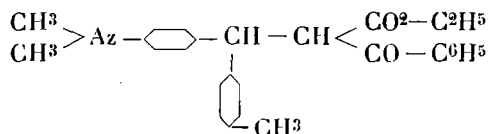
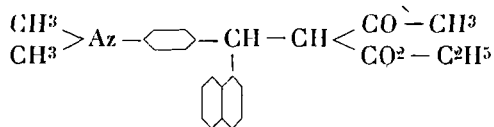
8. DIMÉTHYLAMINO-O-MÉTHYL-BENZHYDRYL-ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE



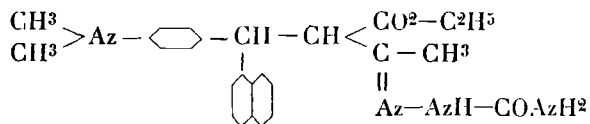
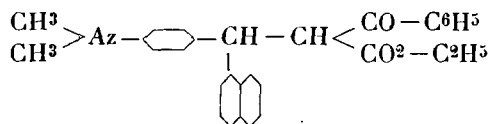
9. DIMÉTHYLAMINO-O-MÉTHYL-BENZHYDRYL-BENZOYLACÉTATE D'ÉTHYLE



10. DIMÉTHYLAMINO-P-MÉTHYL-BENZHYDRYL-BENZOYLACÉTATE D'ÉTHYLE

11. DIMÉTHYLAMINOPIHÉNYL- α -NAPHTYL-MÉTHYL-ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE

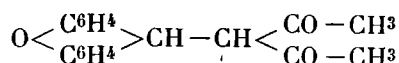
12. SEMICARBAZONE

13. DIMÉTHYLAMINOPIHÉNYL- α -NAPHTYL-MÉTHYL-BENZOYLACÉTATE D'ÉTHYLE

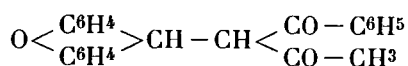
II. — DICÉTONE

a) Série du Xanthidrol

14. XANTHYL-ACÉTYLACÉTONE

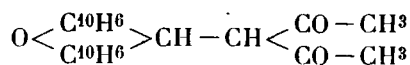


15. XANTHYL-BENZOYLACÉTONE

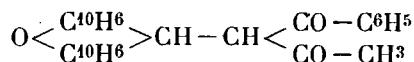


b) Série du Dinaphtopyranol

16. DINAPHTOPYRYL-ACÉTYLACÉTONE

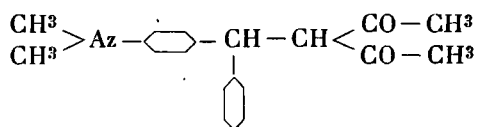


17. DINAPHTOPYRYL-BENZOYLACÉTONE

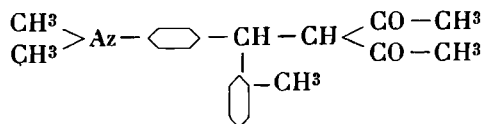


c) Série du Diméthylaminobenzhydrol

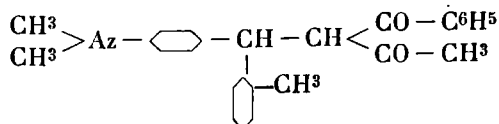
18. DIMÉTHYLAMINO-BENZHYDRYL-ACÉTYLACÉTONE



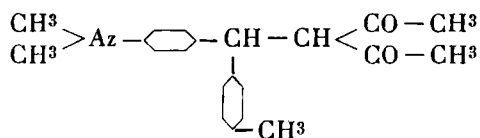
19. DIMÉTHYLAMINO-O-MÉTHYLBENZHYDRYL-ACÉTYLACÉTONE



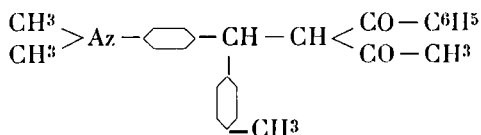
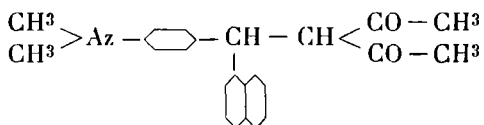
20. DIMÉTHYLAMINO-O-MÉTHYLBENZHYDRYL-BENZOYLACÉTONE



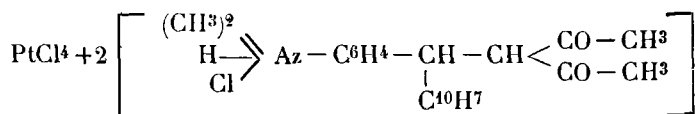
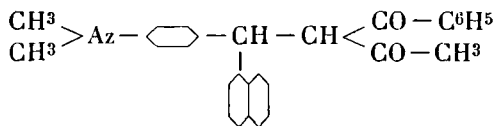
21. DIMÉTHYLAMINO-P-MÉTHYLBENZHYDRYL-ACÉTYLACÉTONE



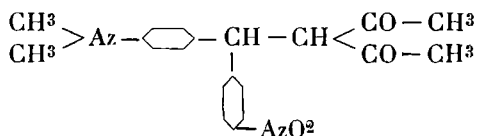
22. DIMÉTHYLAMINO-P-MÉTHYLBENZHYDRYL-BENZOYLACÉTONE

23. DIMÉTHYLAMINOPHÉNYL- α -NAPHTYL-MÉTHYL-ACÉTYLACÉTONE

24. CHLOROPLATINATE

25. DIMÉTHYLAMINOPHÉNYL- α -NAPHTYL-MÉTHYL-BENZOYLACÉTONE

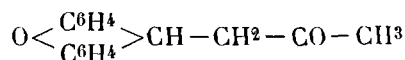
26. DIMÉTHYLAMINOPHÉNYL-P-NITRO-PHENYL-MÉTHYL-ACÉTYLACÉTONE



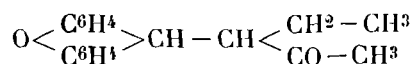
III. — MONOCETONE

a) Série du Xanthydrol

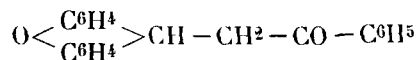
27. XANTHYL-3-PROPANONE



28. XANTHYL-3-PENTANONE

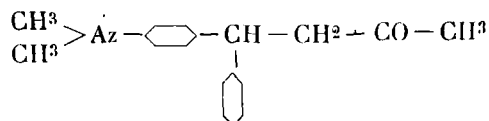


29. XANTHYL-ACÉTOPHÉNONE

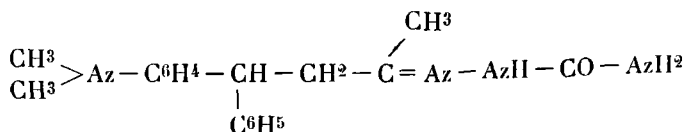


b) Série du Diméthylamino-benzhydrol

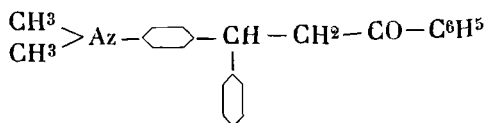
30. DIMÉTHYLAMINODIPHÉNYL- γ^2 BUTANONE



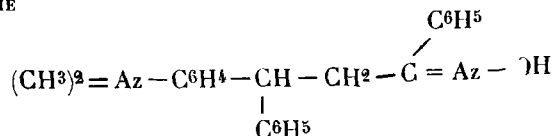
31. SEMI-CARBAZONE

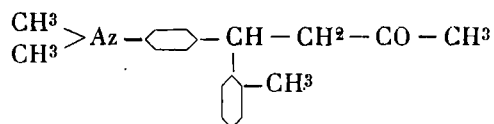


32. DIMÉTHYLAMINO BENZHYDRYL-ACÉTOPHÉNONE

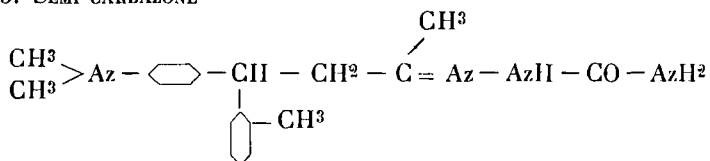


33. OXIME

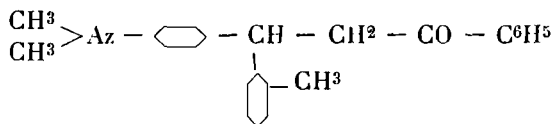


34. DIMÉTHYLAMINOPHÉNYL-O-TOLYL- γ^2 BUTANONE

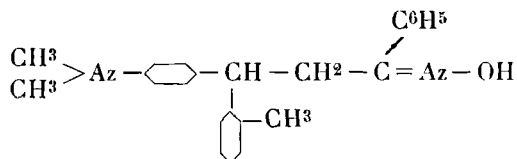
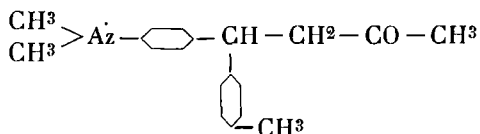
35. SEMI-CARBAZONE



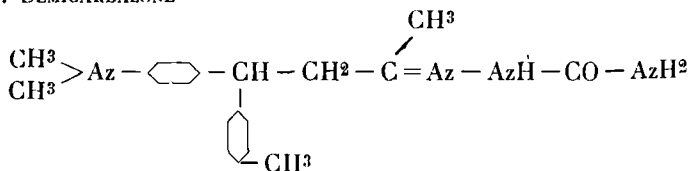
36. DIMÉTHYLAMINOPHÉNYL-O-TOLYL-MÉTHYLACÉTOPHÉNONE



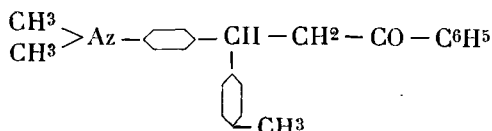
37. OXIME

38. DIMÉTHYLAMINOPHÉNYL-P-TOLYL- γ^2 BUTANONE

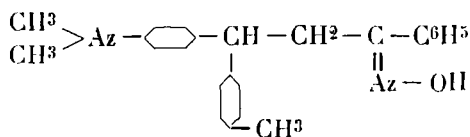
39. SEMICARBAZONE



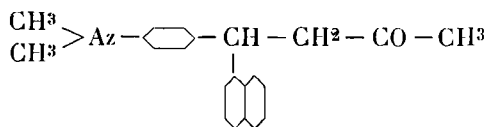
40. DIMÉTHYLAMINOPHÉNYL-P-TOLYL-MÉTHYLACÉTOPHÉNONE



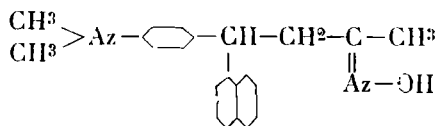
41. OXIME



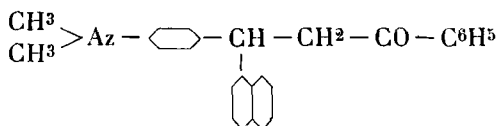
42. DIMÉTHYLAMINOPHÉNYL- α -NAPHTYL- γ^2 BUTANONE



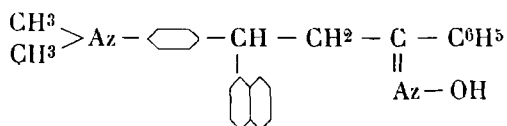
43. OXIME



44. DIMÉTHYLAMINOPHÉNYL- α -NAPHTYL-MÉTHYL-ACÉTOPHÉNONE



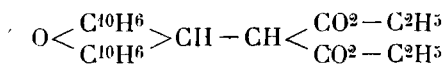
45. OXIME



IV. — ETHER MALONIQUE

Série Dinaphtopyranique

46. DINAPHTOPYRYL-MALONATE D'ÉTHYLE



SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

La Radioactivité et la classification de Mendéleeff.

Vu et approuvé :
Lille, le 29 Avril 1927.
LE DOYEN DE LA FACULTÉ,
MAIGE.

Vu et permis d'imprimer :
Lille, le 2 Mai 1927.
LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE,
CHATELET.