THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Félix FRANÇOIS

Chef des travaux de Chimie générale à la Faculté des Sciences de Lille

Docteur en Médecine

1re THÈSE. — CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DES PYRANOLS (DIPHÉNOPYRANOLS, PHÉNONAPHTOPYRANOLS, DIPHÊNOTHIOPYRANOL). ACTION SUR LES URÉES ET LES MOLÉCULES MÉTHYLÉNIQUES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Janvier 1929 devant la Commission d'Examen

MM. MAIGE, *Président.*

PÉLABON, PARISELLE, PAUTHENIER — *Examinateurs*

PARIS-LILLE

IMPRIMERIE A. TAFFIN-LEFORT

1929

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Félix FRANÇOIS

Chef des travaux de Chimie générale à la Faculté des Sciences de Lille

Docteur en Médecine

1re THÈSE. — CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DES PYRANOLS (DIPHÉNOPYRANOLS, PHÉNONAPHTOPYRANOLS, DIPHÉNOTHIOPYRANOL). ACTION SUR LES URÉES ET LES MOLÉCULES MÉTHYLÉNIQUES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Janvier 1929 devant la Commission d'Examen

MM. MAIGE, *Président.*

PÉLABON
PARISELLE
PAUTHENIER } *Examinateurs*

PARIS-LILLE

IMPRIMERIE A. TAFFIN-LEFORT

1929

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

	MM.	
Doyen	MAIGE	Botanique générale et appliquée.
Assesseur	MALAQUIN . . .	Zoologie générale et appliquée.
Doyen honoraire . .	DAMIEN.	
Professeurs honoraires.	HALLEZ. DAMIEN. CHATELET. BARROIS. BRUHAT. FOSSE. PASCAL.	
Professeurs	SWYNGEDAUW . .	Physique et électricité industrielles.
	GAMBIER	Analyse et géométrie supérieures.
	PÉLABON	Chimie générale.
	CHAZY	Calcul différentiel et intégral.
	BERTRAND . . .	Paléobotanique.
	PARISELLE . . .	Chimie physique et organique.
	BÉGHIN	Mécanique rationnelle et appliquée.
	PAILLOT	Physique expérimentale et Radiotélégraphie.
	DEHORNE. . . .	Histologie comparée et Biologie maritime.
	PAUTHENIER . .	Physique générale.
	PRUVOST	Géologie et Minéralogie.
	LERICHE	Géologie générale et Géographie physique.
	JOUNIAUX . . .	Chimie analytique.
Professeurs sans chaire.	CHAPELON . . .	Mathématiques.
	DOLLÉ	Hydrologie.
	KAMPÉ DE FÉRIET	Mathématiques.
Maîtres de Conférences et chargés de cours. .	CHAUDRON . . .	Chimie appliquée à l'Industrie et à l'Agriculture.
	FLEURY	Physique générale.
	DUPARQUE . . .	Géologie.
	MANDELBROJT . .	Mathématiques.
Secrétaire	BOURY.	
Secrétaires honoraires.	GUILLET et LEBRUN.	

A Messieurs les Professeurs

PÉLABON et PARISELLE

Hommage de respectueux attachement
et de profonde reconnaissance pour la sympathie
qu'ils m'ont constamment témoignée.

A Monsieur le Professeur

R. FOSSE

Professeur de Chimie au Muséum d'Histoire Naturelle

En souvenir des années passées à ses côtés dans son laboratoire,
et en remerciement de la part qu'il a eue
dans ma formation chimique.

CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DES PYRANOLS

(DIPHÉNOPYRANOLS, PHÉNONAPHTOPYRANOLS,
DIPHÉNOTHIOPYRANOL)

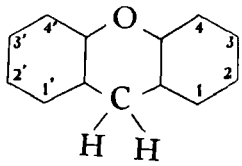
Action sur les urées et molécules méthyléniques.

NOMENCLATURE

La désignation des composés étudiés dans ce travail nécessite la mise au point de la numérotation des C dans les noyaux.

I. Dérivés du diphénopyrane.

Nous avons utilisé la numérotation suivante pour le noyau du diphénopyrane (xanthane), qui semble la plus employée et qui se passe de commentaires.



II. Composés pyraniques a noyaux naphtaléniques.

Nous avons adopté la convention suivante :

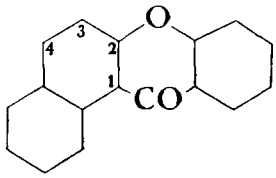
1° La numérotation (dans le noyau naphtalénique) commence dans le noyau benzénique du naphtalène directement uni au noyau hétérocyclique.

2° Le carbone marqué C_1 est l'un des carbones en position α dans le noyau naphtalénique (par rapport à la soudure commune des deux noyaux benzéniques du naphtalène).

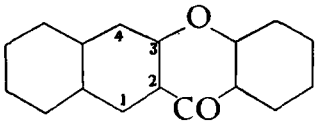
3° Le sens suivi pour aller dans le noyau hétérocyclique du C à l'O pyranique est également dans la partie com-

mune des deux noyaux (hétérocyclique et naphtalénique) celui de la numérotation croissante.

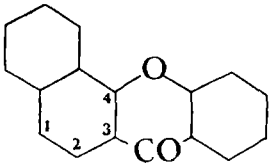
Ainsi :



est la
phéno-naphto (1,2) pyrone



est la
phéno-naphto (2,3) pyrone



est la
phéno-naphto (3,4) pyrone.

INTRODUCTION

L'étude des pyranols est de date relativement récente.

La découverte du xanthydrol par MEYER et SAUL en 1893 n'eut pas de suites. Les difficultés rencontrées par ces auteurs lorsqu'ils soumirent ce corps à l'ébullition avec l'éther de pétrole dans le but de le faire cristalliser, montrèrent cependant que l'oxhydryle du xanthydrol

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

jouissait d'une mobilité remarquable.

En effet les cristallisations par l'éther de pétrole abandonnaient de l'éther oxyde de dixanthyle.

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

Ce corps nouveau résultait de la perte d'une molécule d'eau entre les oxhydryles de deux molécules de xanthydrol.

L'étude de la mobilité de l'oxhydryle — OH du xanthydrol ne fut pas approfondie davantage par ces auteurs.

L'étude des propriétés de ce pyranol fut poussée très loin par le professeur R. FOSSE.

En autres propriétés intéressantes, M. R. FOSSE [1] a montré en 1907 que le xanthydrol réagissait facilement sur les amides de la série grasse. Il y a élimination d'une molécule d'eau entre l'OH mobile du xanthydrol et un des H de la fonction amide.

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

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

---

[1] R. FOSSE. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 145, p. 813.

En particulier, les éthers carbamiques, l'urée, les urées substituées dans un seul groupement NH^2 réagissaient particulièrement bien et donnaient les composés suivants tout à fait nouveaux :

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

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

R = radical alkyl. ou aryl

$$CO < \begin{matrix} NH^2 \\ NH^2 \end{matrix} + 2\left[HO - CH < \begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix} > O\right]$$

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

Di-xanthylurée.

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

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

Ces réactions étudiées par M. Fosse sur l'urée, la thiourée, la phénylurée, les éthers carbamiques étaient généralisées à d'autres urées mono- ou bi-substituées dans le même groupement — NH^2 par Adriani [1] en 1914-1915.

La réaction présentait un intérêt tout spécial dans le cas de l'urée car elle se montrait quantitative dans des conditions déterminées, et le précipité obtenu d'emblée à l'état de pureté fournissait par pesée un procédé gravimétrique entièrement neuf et très précis de dosage de l'urée.

---

[1] W. Adriani. *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 35, 180. Année 1915.

Appliquée à l'urine, puis au sang, elle présentait surtout dans ce cas une précision remarquable, jamais atteinte par les autres méthodes.

Utilisée seulement dans un but qualitatif, elle offrait dans les milieux et pour les recherches biologiques une sensibilité incomparable.

Un second groupe de propriétés intéressantes du xanthydrol concerne ses réactions sur les molécules méthyléniques.

L'action des aldéhydes sur les molécules méthyléniques : éthers maloniques, éthers β cétoniques, β-dicétones est connue depuis fort longtemps.

On sait qu'il y a élimination d'eau et substitution à l'O aldéhydique d'un reste méthylénique :

$$R - C \leqslant {}^{H}_{O} + CH^2 < {}^{R_1}_{R_2} = H^2O + R - CH = C < {}^{R_1}_{R_2}$$

R_1 et R_2 représentent les groupements — $CO^2.C^2H^5$; — CO — CH^3 ; — CO — C^6H^5.

Par contre, la littérature chimique ne fournissait aucun exemple de réaction d'un alcool secondaire sur des molécules méthyléniques.

Mais les recherches de M. Fosse (1) en 1906 établissaient que le xanthydrol s'unit à l'hydroxylamine, à la semi-carbazide, réactifs des aldéhydes. Alors que la xanthone, qui possède dans son noyau un — CO — cétonique se montrait impropre à se combiner aux réactifs des aldéhydes (M. Fosse admet que le — CO — cétonique est paralysé par l'O du noyau pyranique) l'activité perdue de la xanthone semblait récupérée dans le xanthydrol.

Cette aptitude du xanthydrol à se combiner aux mêmes réactifs que les aldéhydes, se retrouvait ainsi que l'ont

(1) R. Fosse. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (143, p. 749).

montré M. Fosse [1], puis MM. Fosse et Robyn [2] dans la façon dont ce pyranol se comporte vis-à-vis des molécules méthyléniques : acétylacétate d'éthyle, benzoylacétate d'éthyle, acétylacétone, benzoylacétone.

Ces molécules méthyléniques s'unissent dans différentes conditions au xanthydrol en quantité équimoléculaire : il y a perte d'une molécule d'eau et substitution du reste méthylénique $-CH<^{R_1}_{R_2}$ à l'oxhydryle du xanthydrol

$$O<^{C^6H^4}_{C^6H^4}>CHOH + H - CH<^{R_1}_{R_2}$$
$$= H^2O + O<^{C^6H^4}_{C^6H^4}>CH - CH<^{R_1}_{R_2}$$

Le dinaphtopyranol (qui est un dinaphto (1-2, 1'-2') pyranol) dont la constitution et les propriétés ont été mises en valeur par M. Fosse [3] offre à un moindre degré cette faculté.

Le dinaphtopyranol n'a été combiné directement [2], en effet qu'à l'acétylacétate d'éthyle pour donner le dinaphtopyrylacétylacétate d'éthyle. Les combinaisons avec les β-dicétones ont été obtenues par l'action des sels halogénés de dinaphtopyryle sur le dérivé sodé des β-dicétones.

$$\left[CH<^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}>O\right]Br + Na - CH<^{CO - R_1}_{CO - R_2}$$
$$= NaBr + O<^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}> CH - CH<^{CO - R_1}_{CO - R_2}$$

En résumé, le dinaphtopyranol se distingue nettement par ses propriétés du xanthydrol :

1° Par l'action sur l'urée, urées substituées (dans le même groupement — NH^2), uréthanes.

---

(1) R. Fosse. *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 35.1005.
(2) R. Fosse et A. Robyn. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 143, p. 239.
(3) R. Fosse. *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 27, 496.

Le xanthydrol s'unit à ces amides en donnant l'uréine xanthylée correspondante.

Le dinaphtopyranol ne semble pas réagir sur ces corps.

2° Par l'action sur les molécules méthyléniques.

Le xanthydrol s'y combine *directement* en donnant des éthers β cétoniques, des β dicétones monoxanthylés sur le C méthylénique.

Le dinaphtopyranol n'a été combiné *directement* dans ces conditions qu'à l'acétylacétate d'éthyle.

A ces points de vue, l'étude des pyranols à noyaux benzéniques ou naphtaléniques se ramène donc actuellement à celle de deux seuls pyranols :

le xanthydrol $O < \begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix} > CHOH$

et

le dinaphtopyranol [1] $O < \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > CHOH.$

Il nous a paru intéressant de préparer quelques pyranols nouveaux et de voir sur ceux-ci et sur le phénonaphto 3-4 pyranol et le thioxanthydrol — connus mais non étudiés — si et dans quelle mesure les réactions vis-à-vis :

des urées, urées substituées et uréthanes, et des molécules méthyléniques étaient susceptibles de généralisation aux autres pyranols.

---

[1] Le dinaphtopyranol étudié par M. Fosse est le dinaphto (1-2, 1'-2') pyranol.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DE QUELQUES PYRANOLS

Le nombre des pyranols secondaires en >CHOH contenant dans leur molécule deux noyaux benzéniques ou naphtaléniques est peu élevé.

Nous avons été amenés, pour l'étude que nous nous proposions, à préparer à l'état de pureté un certain nombre de pyranols. Les uns ne sont pas décrits dans la littérature chimique, les autres (phénonaphto 3-4 pyranol, thioxanthydrol) déjà signalés sont étudiés seulement au point de vue des sels doubles qu'ils forment en liqueur acétochlorhydrique avec certains chlorures métalliques (chlorure double de pyryle et du métal envisagé).

Dans ces deux derniers cas, la préparation signalée par les auteurs [1] consistait en une hydrogénation de la xanthone correspondante par une solution alcoolique de soude caustique ou de potasse caustique et la poudre de zinc.

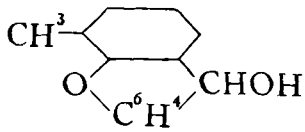
Il nous a paru plus simple et plus avantageux d'étendre à ces pyranols, le mode d'hydrogénation par l'amalgame de sodium en présence d'alcool à 96° que M. R. Fosse [2] a appliqué le premier à la préparation du xanthydrol.

---

[1] Werner. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 34, 3, 3300.

[2] R. Fosse. *Ann. Chimie.* [9] 6, 1395.

Méthyl-4-xanthydrol



Ce pyranol n'a pas été préparé jusqu'ici.

300 grammes de mercure bien propre sont traités par 3 gr. de sodium parfaitement nettoyé en petits morceaux. L'amalgame chaud, encore liquide est versé dans un flacon sec. On y introduit 10 gr. de 4-méthylxanthone puis 100 cm³ d'alcool éthylique.

On agite vigoureusement : il y a échauffement appréciable. Très rapidement la xanthone se dissout. La solution se colore en vert bleuâtre ; finalement la liqueur devient blanc-jaunâtre.

L'hydrogénation est achevée en une demi-heure. La solution est filtrée, et la liqueur claire est précipitée par cinq ou six fois son volume d'eau distillée ajoutée peu à peu.

Le méthyl-4-xanthydrol se rassemble en flocons légers. On essore, lave à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage cessent d'être alcalines.

On exprime la majeure partie de l'eau retenue par le xanthydrol. Le corps est séché rapidement à l'air libre à la température de 35°-40° ou dans le vide sulfurique.

Sec, il se présente comme une matière blanche, floconneuse, très légère. Fraîchement préparé, il est soluble dans l'alcool (1 gr. se dissout facilement dans 10 cm³ d'alcool) et dans l'acide acétique cristallisable.

Il subit une altération sensible par la chaleur : il en résulte que le chauffage en tube étroit en vue de déterminer son point de fusion, ne conduit à aucune détermination précise. Déjà à la température ordinaire, son altéra-

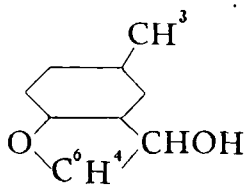
tion est rapide : en quelques jours, sa solubilité dans l'alcool est fort diminuée, et il devient impossible d'en faire des solutions au $\frac{1}{10^e}$.

Les expériences doivent être faites sur du méthyl-4-xanthydrol fraîchement préparé et desséché.

Analyse : Substance : $0^g,2087$ CO^2 : $0^g,6051$ H^2O : $0^g,1109$ d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{12}O^2$
C :	79,07	79,24
H :	5.90	5,66

Méthyl-2-xanthydrol



Nous n'avons pas trouvé traces de ce pyranol dans la littérature chimique. Le mode opératoire est le même que pour le méthyl-4-xanthydrol.

300 gr. de mercure bien propre, sont employés à éteindre 3 gr. de sodium fraîchement nettoyé, et l'amalgame encore liquide est introduit dans un flacon sec. Dès qu'il est un peu refroidi, on y verse 100 cm³ d'alcool, puis 10 gr. de méthyl-2-xanthone en poudre fine.

On agite énergiquement.

Le liquide s'échauffe immédiatement, et se colore en bleu plus ou moins intense. Quand la coloration est disparue, on laisse encore en contact une demi-heure. La réduction complète n'exige pas une heure.

La solution filtrée, précipitée par de l'eau ajoutée par petites portions (environ 5 fois le volume de solution alcoolique) fournit une masse cristalline, très légère, à apparence floconneuse de méthyl-2-xanthydrol.

On essore, lave à l'eau, on arrête de laver quand les eaux de lavages cessent d'être alcalines.

Le produit obtenu, qui retient beaucoup d'eau est fortement pressé. On le sèche enfin rapidement à l'air libre vers 35°-40°, ou dans le vide sulfurique.

Fraîchement préparé et sec, il est facilement soluble dans 10 parties d'alcool méthylique ou éthylique et dans l'acide acétique cristallisable.

Son altération est rapide (beaucoup plus rapide que celle du xanthydrol) même à la température ordinaire.

En quelques jours, un traitement par l'alcool, laisse un résidu insoluble.

Les expériences des chapitres suivants ont été faites sur un produit fraîchement préparé et séché.

Analyse : Substance : $0^g,2123$ CO^2 : $0^g,6152$ H^2O : $0^g,1138$ d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{12}O^2$
C :	79.03	79,24
H :	5,95	5,66

Méthyl (1 ou 3)-xanthydrol

La préparation est calquée sur celle des 2 pyranols précédents.

Il y a pendant la réduction par l'amalgame de sodium passage par une coloration bleue qui s'efface rapidement.

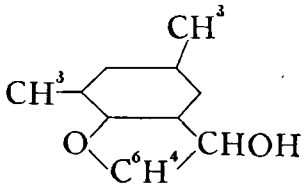
Les propriétés du produit sont très analogues à celles des deux xanthydrols décrits jusqu'ici, notamment son altérabilité facile.

Le mode de préparation de l'acide tolylsalicylique, matière première de la xanthone correspondante, par la méthode d'Ullmann (réaction du *m*-crésol sodé, sur l'o-chlorobenzoate de potassium en présence de poudre de cuivre) ne permettant pas de décider si l'on a affaire à la méthyl (1-ou 3-) xanthone, ou à un mélange des deux, cette indécision concerne également le produit d'hydrogénation correspondant.

Au surplus, tous ces pyranols fondant mal et de façon différente suivant les conditions de chauffage (ce qui est à rapporter à leur facile altérabilité) l'étude du point de fusion ne permet aucune précision supplémentaire.

Le corps obtenu est donc un méthyl (-1 ou-3) xanthydrol, ou peut-être un mélange des deux.

Diméthyl 2-4 xanthydrol



Ce pyranol n'a pas été préparé jusqu'ici.

Sa préparation est calquée sur celle des précédents.

De l'amalgame de sodium au $\frac{1}{100^e}$ frais (300 gr. de mercure + 3 gr. de sodium) introduit dans un flacon sec reçoit 10 gr. de diméthyl 2-4 xanthone puis 100 cm³ d'alcool éthylique.

Dissolution rapide avec teinte jaune-verdâtre peu intense et passagère. Après dissolution complète, on laisse en contact quinze à vingt minutes au bain-marie à 50°-60°.

Le liquide chaud filtré reçoit peu à peu de l'eau (jusqu'à 4 à 5 fois son volume).

Le précipité floconneux blanc, isolé, lavé à fond à l'eau est séché vers 30°-40°.

Dans quelques opérations on avait laissé en contact suffisamment de temps pour que le liquide froid laisse cristalliser en partie le produit de réduction : il est préférable de maintenir le liquide chaud, jusqu'à précipitation par l'eau. On obtient ainsi un produit plus homogène.

Le diméthyl 2-4 xanthydrol sec est un produit blanc,

floconneux, léger. Il fond en tube étroit assez bien vers 109°-110°.

Il est entièrement soluble dans 10 parties d'alcool chauffé vers 60°, soluble dans 20 parties d'alcool à la température ordinaire, soluble dans l'acide acétique cristallisable en une solution jaune brunâtre.

Son étude nécessite un produit frais et sec, car il subit une altération sensible en l'espace de quelques jours.

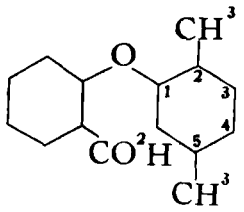
Analyse : Substance : 0g,1994 CO^2 : 0g,5809 H^2O : 0g,1177 d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{15}H^{14}O^2$
C :	79,45	79,64
H :	6,55	6,19

Préparation et propriétés des composés nouveaux nécessaires à la préparation du diméthyl 1-4 xanthydrol

L'obtention du diméthyl 1-4 xanthydrol a nécessité la préparation de l'acide diméthyl 2-5 phénylsalicylique et de la diméthyl 1-4 xanthone non encore décrits.

Acide diméthyl 2-5 phénylsalicylique (xylylsalicylique).



Cet acide s'obtient facilement avec de bons rendements en appliquant la méthode préconisée par Ullmann pour la préparation d'autres acides arylsalicyliques.

On introduit successivement dans un ballon à distiller : du méthylate de sodium en solution dans l'alcool méthylique (obtenu en traitant 50 cm³ d'alcool méthylique par 2g, 3 de sodium en petits fragments), du xylénol solide (CH^3 — CH^3 — OH = 1. 4. 5) en excès par rap-

port à la quantité calculée (25g au lieu de 12g, 2), de l'ortho-chlorobenzoate de potassium sec pulvérisé (19g,5), enfin de la poudre de cuivre (0g, 50) qui servira de catalyseur.

Après agitation, on porte au bain d'huile, qu'on chauffe graduellement. L'alcool méthylique distille d'abord. La température de la masse s'élève doucement jusque vers 180°. Une vive réaction se déclare alors, la température s'élève brusquement de 180° à 220° et la masse se solidifie. On maintient le tout vers 220° pendant vingt ou trente minutes et laisse refroidir.

La reprise par l'eau fournit une solution qui, épuisée à plusieurs reprises par l'éther (pour enlever le xylénol en excès) et filtrée reçoit de l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à acidité nette.

On obtient une masse brunâtre d'acide xylylsalicylique brut, qu'on lave à l'eau, sèche et fait recristalliser dans le benzène.

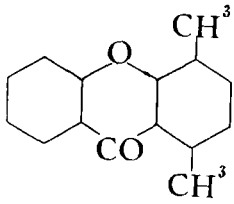
Cet acide xylylsalicylique se présente en petits cristaux blancs grenus, fondant en tube étroit à 138°.

Il est soluble dans l'alcool.

Analyse : Substance : 0g.1634 CO^2 : 0g.4450 H^2O = 0g.090 d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{15}H^{14}O^3$
C :	74,27	74,38
H :	6,12	5,78

Diméthyl 1-4 xanthone.



L'acide précédent est dissous dans 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré. On porte le tout à la température du bain-marie bouillant pendant 1 heure.

La solution sulfurique obtenue qui possède une fluorescence verdâtre est versée dans beaucoup d'eau qui précipite la diméthyl 1-4 xanthone sous la forme de flocons jaune-brunâtre.

Le produit isolé par filtration est lavé à l'eau puis chauffé avec de la soude étendue. Après essorage il forme une poudre grisâtre qu'on lave à l'eau.

Une cristallisation dans la ligroïne ou dans le benzène le fournit à l'état pur.

Il forme des aiguilles blanches fondant en tube étroit à 125°,5-126°,5.

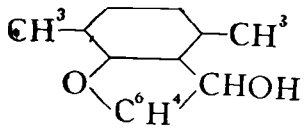
Il est soluble dans l'alcool, dans l'éther. Sa solution sulfurique jaune possède une belle fluorescence verte.

Analyse I. Substance : 0g,1935 CO^2 : 0g.5688 H^2O : 0g.099
II Substance : 0g,2022 CO^2 : 0g.5964 H^2O : 0g.1036

d'où en centièmes :

	Trouvé I	Trouvé II	Calculé pour $C^{15}H^{12}O^2$
C :	80.17	80,44	80,36
H :	5,68	5,70	5,35

Diméthyl 1-4 xanthydrol.



Comme les précédents, ce pyranol constitue un corps nouveau.

La préparation du diméthyl 1-4 xanthydrol diffère peu de celle du diméthyl 2-4 xanthydrol. Il faut noter comme particularité la nécessité de maintenir la liqueur vers 60° au bain-marie après réduction, car le produit de réduction a tendance à recristalliser à froid d'une façon plus accentuée qu'avec le diméthyl 2-4 xanthydrol.

Le diméthyl 1-4 xanthydrol précipité par l'eau de sa solution alcoolique est après séchage rapide vers 35°-40° un corps blanc, léger, soyeux.

Il fond assez mal aux environs de 100°, mais le point de

fusion varie largement suivant les conditions du chauffage.

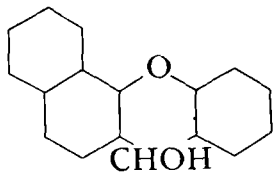
Il est soluble dans 10 parties d'alcool vers 60°, et facilement soluble dans l'acide acétique.

Très altérable comme le précédent, il a été employé fraîchement préparé et séché pour les expériences qui le concernent.

Analyse : Substance : 0g.2061 CO^2 : 0g,5998 H^2O : 0g,1217 d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{15}H^{14}O^2$
C :	79,37	79,64
H :	6,56	6,19

Phéno-naphto (3-4) pyranol.



Ce pyranol a été préparé déjà par WERNER [1] qui fournit les indications suivantes :

La phénonaphto (3-4) xanthone est hydrogénée en solution alcoolique par la potasse caustique et la poudre de zinc. Après coloration passagère verte, on obtient quand la quantité de poudre de zinc est suffisante une liqueur jaune, et l'hydrogénation est terminée. On précipite par l'eau et le produit essoré, volumineux, qui retient beaucoup d'eau est séché sur porcelaine poreuse.

Le phénonaphto 3-4 xanthydrol peut être cristallisé à partir de la ligroïne, mais se transforme partiellement en oxyde.

Nous avons procédé comme pour les pyranols précé-

(1) WERNER *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 34, 3, 3300.

dents à sa préparation au moyen de l'amalgame de sodium. Cette méthode nous a paru plus rapide et plus pratique que la précédente et ne semble pas avoir les désagréments que M. Fosse [1] a signalés pour le cas de l'hydrogénation de la dinaphto (1-2, 1'-2') pyrone dans des conditions analogues.

250 gr. d'amalgame de sodium au $\frac{1}{100^e}$ encore liquide sont versés dans un flacon sec dans lequel on introduit successivement 10 gr. de phénonaphto 3-4 pyrone et 200 cm³ d'alcool éthylique.

On bouche le flacon, agite énergiquement : on observe un échauffement notable et une dissolution rapide avec formation d'une liqueur alcoolique jaunâtre.

On laisse alors en contact vingt minutes, en ayant soin de porter au bain-marie à 60°, si l'on ne veut pas qu'une partie du produit d'hydrogénation cristallise par refroidissement. La solution claire, encore chaude, reçoit un excès d'eau ajoutée par petites portions (en tout 4 ou 5 fois le volume de liqueur alcoolique initiale). Un corps floconneux, très peu jaunâtre se précipite, qu'on essore et lave à fond à l'eau.

Après expression du produit, on sèche rapidement à l'air libre ou à l'étuve vers 35-40°.

Le phénonaphto 3-4 pyranol se présente sous l'aspect d'un produit feutré, léger, à peine nuancé de jaune.

La substance fond à des températures variables suivant les conditions du chauffage, au-dessus de 100°.

Elle est soluble dans 20 parties d'alcool éthylique chauffé vers 60° et dans l'acide acétique. Ce dernier dissolvant donne une liqueur rougeâtre.

La substance, obtenue par cette méthode, est d'emblée assez pure pour l'emploi, sans qu'il soit nécessaire de lui faire subir de recristallisation dans l'éther de pétrole.

---

(1) R. Fosse. *Annales de Chimie et de Physique*, [8], 2, 268.

Le phénonaphto 3-4 pyranol subit, rapidement à chaud, plus lentement à froid une altération, ce dont témoigne la solubilité moins grande qu'acquiert à la longue le produit dans les dissolvants précédents.

Analyse : Substance : $0^g,2041$ CO^2 : $0^g,6134$ H^2O : $0^g,0975$ d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{12}O^2$
C :	81,97	82,25
H :	5,31	4,83

Thioxanthydrol.

$$S < \begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix} > CHOH$$

Le thioxanthydrol a été préparé par WERNER [1], qui l'obtient en réduisant la solution alcoolique de thioxanthone par la soude caustique et la poudre de zinc puis par F. MAYER [2], par un procédé analogue. Le thioxanthydrol était recristallisé dans la ligroïne.

Nous avons pensé, comme pour le pyranol précédent, que la réduction de la xanthone correspondante serait obtenue aussi facilement au moyen de l'amalgame de sodium en présence d'alcool.

De l'amalgame de sodium (250 gr.) au $\frac{1}{100^e}$ fraîchement préparé, encore liquide est versé dans un flacon sec. On laisse refroidir un peu, puis introduit 10 gr. de thioxanthone et 100 cm^3 d'alcool.

Par agitation, on provoque la dissolution des cristaux jaunes de thioxanthone avec échauffement. On continue à agiter 20 minutes après la dissolution complète.

La liqueur alcoolique filtrée reçoit petit à petit 4 à 5 fois son volume d'eau ce qui fournit un précipité blanc flo-

---

(1) WERNER. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 34, 3311.

(2) F. MAYER. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 42, 1134.

conneux. On essore, lave à fond le produit à l'eau, l'exprime, et le sèche vers 30-40°, ou sur le vide sulfurique.

Le thioxanthydrol est un corps blanc, floconneux, très léger.

La fusion a lieu suivant les conditions du chauffage de 97° à 105°.

Il est facilement soluble dans l'alcool, soluble aussi dans l'acide acétique en une liqueur rouge.

Plus stable que les précédents, il peut être conservé assez longtemps sec sans altération appréciable.

Analyse : Substance : $0^g,1812$ CO^2 : $0^g,4836$ $H^2O = 0^g,0817$ d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{13}H^{10}OS$
C :	72,78	72,89
H :	5,01	4,67

DEUXIÈME PARTIE

ACTION DE QUELQUES PYRANOLS SUR LES AMIDES : URÉE, PHÉNYLURÉE, THIOURÉE, URÉTHANE.

CHAPITRE PREMIER

Pyranols homologues supérieurs du xanthydrol.

Les méthylxanthydrols et di-méthylxanthydrols précédemment décrits s'unissent facilement à l'urée, la phénylurée, la thiourée, et l'uréthane.

La réaction a lieu à la température ordinaire dans le milieu : alcool + acide acétique légèrement étendu.

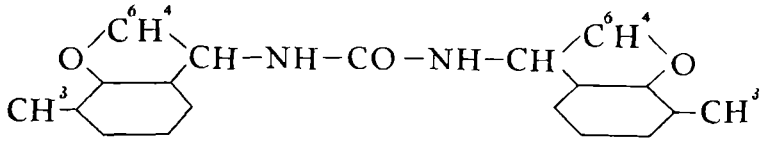
La combinaison xanthylée (méthylxanthyl. - ou diméthyl-xanthyluréine) se précipite rapidement, souvent à l'état cristallisé en un temps qui varie de quelques minutes à quelques heures.

Dans quelques cas, la combinaison est recueillie directement à l'état de pureté.

Dérivés du méthyl-4-xanthydrol.

I. Combinaison du méthyl-4-xanthydrol avec l'urée.

Di [Méthyl-4-xanthyl] urée.



Préparation. — 20 cm³ d'une solution d'urée à 10 gr. par litre, sont additionnés de 70 cm³ d'acide acétique cristallisable puis de 10 cm³ d'une solution au $\frac{1}{10^e}$ de méthyl-4-xanthydrol dans l'alcool éthylique.

Quelques secondes après apparaît un précipité blanc cristallisé qui augmente avec le temps. On essore une heure après, lave à l'alcool et sèche à 100-110°.

La di [Méthyl-4-xanthyl] urée se présente sous la forme d'un corps blanc qui est, comme la dixanthylurée, insoluble ou très peu soluble dans tous les dissolvants usuels. La pyridine le dissout facilement et en permet la recristallisation.

Ce corps n'a pas de point de fusion net, et fond en se décomposant.

Dosage d'azote (méthode de Kjeldhal) :

Substance : 0g,2905.

NH^3 dégagé correspond à 25 cm³95 d'une solution titrée de SO^4H^2 (1cm³ = 0g,0007173 N).

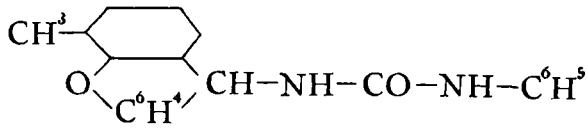
	Calculé pour $C^{29}H^{24}O^3N^2$
N : 6,41 %	6,25 %.

La précipitation de l'urée par le Méthyl-4-xanthydrol est quantitative et peut en permettre le dosage.

Dans une autre expérience : 10 cm³ de solution d'urée à 5g par litre traités par 35 cm³ d'acide acétique cristallisable, puis par 5 cm³ de solution au $\frac{1}{10^e}$ de 4-Méthylxanthydrol dans l'alcool méthylique, ont fourni par filtration après une heure de contact 0g,3703 de di (Méthyl-4-xanthyl) urée lavée et séchée. Le poids d'urée trouvée est 0g,0496. Théorie : 0g,05.

II. Combinaison du méthyl-4-xanthydrol et de la monophénylurée.

Méthyl-4-xanthylphénylurée.



On dissout 2g de méthyl-4-xanthydrol dans 10 cm³ d'acide acétique cristallisable. Cette solution est ajoutée à une solution de 1g de monophénylurée dans 20 cm³ d'acide acétique cristallisable.

Le mélange se trouble immédiatement et un précipité blanc floconneux apparaît qui augmente rapidement.

On essore après 4 heures, ce qui donne 0g,8 d'un corps blanc, qu'on lave à l'alcool et sèche à 100-110°.

On procède à une recristallisation dans le mélange alcool éthylique et pyridine à parties égales.

La substance fond sur un large intervalle de température, en se décomposant : pas de point de fusion net.

Dosage d'azote (méthode de Kjeldhal) :

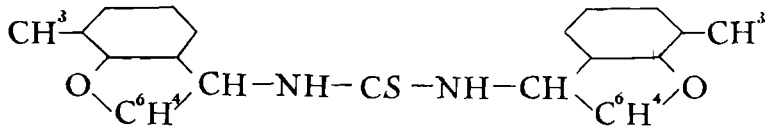
Substance : 0g,2072.

NH^3 dégagé correspond à 23cm³ 95 de solution titrée sulfurique (1 cm³ = 0g,0007173 N).

	Calculé pour $C^{21}H^{18}O^2N^2$
N % : 8,29 %	8,48 %.

III. Combinaison du Méthyl-4-xanthydrol et de la thiourée.

Di (Méthyl-4-xanthyl) thiourée.



On dissout 0g,20 de thiourée dans un mélange de 70 cm³ d'acide acétique cristallisable et de 20 cm³ d'eau.

On ajoute à cette liqueur 10 cm³ d'une solution au $\frac{1}{10^e}$ de Méthyl-4-xanthydrol dans l'alcool éthylique.

Deux ou trois minutes après apparaissent au sein du liquide de fins cristaux. On agite fréquemment et essore après 12 heures de contact.

Le produit est pur à l'analyse, d'emblée, sans recristallisation.

La di (Méthyl-4-xanthyl) thiourée se présente sous la forme de petits cristaux blancs. Elle est peu soluble dans l'alcool chaud et surtout froid, soluble dans l'acide acétique à chaud, ce qui permet de la faire recristalliser.

La substance fond mal, sans point de fusion net, avec décomposition.

Dosage d'azote (méthode de Kjeldhal) :

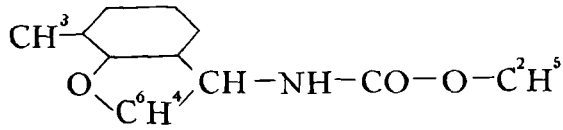
Substance : 0g,1928.

NH^3 dégagé : correspond à 16 cm³ 5 de solution titrée sulfurique (1 cm³ = 0g,0007173 N).

	Calculé pour $C^{29}H^{24}O^2N^2S$
N % : 6,13	6,03

IV. Combinaison du Méthyl-4-xanthydrol avec l'Uréthane

Méthyl-4-xanthyluréthane.



La liqueur obtenue en dissolvant 0g,42 d'uréthane dans 70 cm³ d'acide acétique cristallisable et 20 cm³ d'eau reçoit 10 cm³ d'une solution au $\frac{1}{10^e}$ de Méthyl-4-xanthydrol dans l'alcool méthylique.

La liqueur reste claire 4 ou 5 minutes. Vers ce moment

commencent à nager dans le liquide de petites paillettes brillantes dont le nombre croît rapidement.

On essore après 24 heures. On obtient $0^g,5$ de cristaux nacrés magnifiques. La substance fond bien vers 173°, en tube étroit.

La Méthyl-4-xanthyluréthane est assez soluble dans l'alcool chaud, peu dans l'alcool froid, assez soluble dans l'acide acétique.

L'analyse du corps montre qu'il se précipite à l'état de pureté.

Dosage d'azote (Méthode de Kjeldhal) :

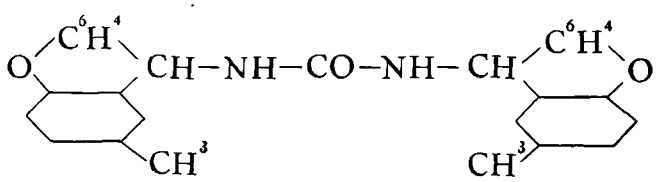
Substance : $0^g,1937$.

NH^3 dégagé correspond à 13 $cm^3$5 de solution titrée sulfurique (1 cm^3 = $0^g,0007173$ N).

	Calculé pour $C^{17}H^{17}O^3N$
N % : 4,99	4.94

Dérivés du Méthyl-2-xanthydrol.

I. Action du méthyl-2-xanthydrol sur l'urée. Di (Méthyl-2-xanthyl) urée.



On l'obtient en traitant 20 cm^3 de solution d'urée à 10 gr. par litre par 70 cm^3 d'acide acétique cristallisable, par 1^g de méthyl-2-xanthydrol dissous dans 10 cm^3 d'alcool éthylique ou méthylique.

La précipitation de la combinaison commence immédiatement, augmente rapidement avec le temps, au point qu'après une heure le liquide est presque pris en masse.

Les quantités ci-dessus ont donné $0^g,694$ de combinaison presque pure.

Une recristallisation dans la pyridine la donne pure à l'état cristallisé.

La combinaison est soluble dans la pyridine à chaud, peu à froid et très peu soluble dans l'alcool.

En tube étroit elle fond en se décomposant sur un large intervalle de température.

Dosage d'azote (méthode de Kjeldhal) :

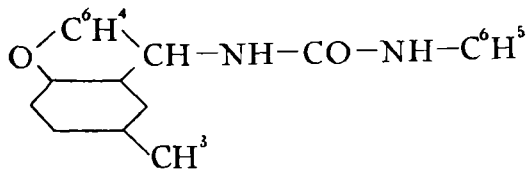
Substance : $0^g,220$.

NH^3 dégagé : correspond à 19 cm^3, 2 SO^4H^2 titré (1 cm^3 = $0^g,0007173$ N).

	Calculé pour $C^{29}H^{24}O^3N^2$
N % : 6,26	6,25.

II. Combinaison du Méthyl-2-xanthydrol et de la phénylurée.

Méthyl-2-xanthylphénylurée.



On dissout d'une part $0^g,60$ de monophénylurée dans un mélange de 10 cm^3 d'eau et de 35 cm^3 d'acide acétique cristallisable, d'autre part 1 gr. de Méthyl-2-xanthydrol dans 10 cm^3 d'alcool éthylique. Cette solution est versée dans la première.

On observe immédiatement un trouble blanc, puis des cristaux au point que le liquide ne forme bientôt plus qu'une masse cristalline.

On essore 2 h. après. Le corps blanc recueilli est lavé à l'alcool puis à l'eau et séché à 100-110°.

La réaction est sensiblement quantitative.

Cette combinaison xanthylée peut être obtenue absolument pure par cristallisation dans la pyridine ou dans le mélange d'alcool et de pyridine. Elle ne possède pas de point de fusion net et se décompose en fondant.

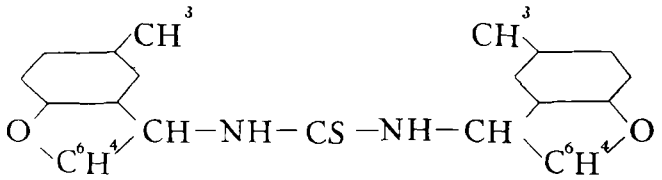
Dosage d'azote.

Substance : $0^g,1847$.

NH^3 dégagé : correspond à 22 $cm^3$15 SO^4H^2 titré (1 cm^3 = $0^g0007173$ N).

	Calculé pour $C^{21}H^{18}O^2N^2$
N % : 8,60	8,48 %

III. Action du Méthyl-2-xanthydrol sur la thiourée. Di (Méthyl-2-xanthyl) thiourée.



On dissout $0^g,50$ de thiourée dans 20 cm^3 d'eau additionnés de 70 cm^3 d'acide acétique cristallisable. On ajoute à cette solution 1^g de Méthyl-2-xanthydrol dissous dans 10 cm^3 d'alcool éthylique ou méthylique.

De petites paillettes brillantes jaunâtres se montrent dans le liquide deux minutes environ après le mélange. Leur quantité augmente doucement. On essore 30 heures après, lave les cristaux, à l'alcool, à l'eau et sèche à 110°.

On obtient $0^g.9$ d'une substance très légèrement jaunâtre, feutrée. La Di (Méthyl-2-xanthyl) thiourée peut être recristallisée de l'acide acétique dans lequel elle est assez soluble à chaud, peu soluble à froid.

Elle est très peu soluble dans l'alcool bouillant. La fusion s'accompagne d'une décomposition de la substance et a lieu sur un large intervalle de température.

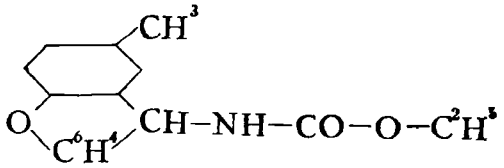
Dosage d'azote (méthode de Kjeldhal) :

Substance : $0^g,2125$.

NH^3 dégagé : correspond à 18 cm^3 15 de solution titrée sulfurique (1 cm^3 = $0^g,0007173$ N).

	Calculé pour $C^{29}H^{24}O^2N^2S$
N % : 6,12	6,03.

IV. Action du Méthyl-2-xanthydrol sur l'Uréthane. Méthyl-2-xanthyluréthane.



La solution obtenue au moyen de $0^g,66$ d'uréthane, 35 cm^3 d'acide acétique cristallisable, et 10 cm^3 d'eau reçoit 10 cm^3 de solution alcoolique (éthylique ou méthylique) de Méthyl-2-xanthydrol au $\frac{1}{10^e}$. Une heure après, la liqueur est encore parfaitement limpide. On fait tomber au moyen d'un agitateur les fines arborisations cristallines qui se trouvent le long des parois. La cristallisation ainsi déclanchée augmente doucement avec le temps.

On essore après 36 heures : après lavage à l'alcool, puis à l'eau, séchage à l'étuve à 100-110° on obtient $0^g,8$ d'un corps cristallisé blanc en belles aiguilles.

En tube étroit la fusion a lieu à 155-156°. La Méthyl-2-xanthyluréthane est soluble à chaud dans l'alcool, peu à froid ce qui permet de la faire recristalliser. Elle est assez soluble dans l'acide acétique froid et chaud.

Dosage d'azote (méthode de Kjeldhal) :

Substance : $0^g,1926$.

NH^3 dégagé : correspond à 13 $cm^3$5 de solution titrée sulfurique (1 cm^3 = $0^g,0007173$ N).

	Calculé pour $C^{17}H^{17}O^3N$
N % : 5,02	4,94.

Dérivés du Méthyl-1-ou 3-xanthydrol.

I. Combinaison du Méthyl 1-ou 3-xanthydrol et de l'urée.

Di [Méthyl 1-ou 3-xanthyl] urée.

0g,05 d'urée sont dissous dans 10 cm³ d'eau. On ajoute 35 cm³ d'acide acétique cristallisable. D'autre part on prépare une solution de Méthyl-1-ou 3-xanthydrol (1g) dans 10 cm³ d'alcool méthylique ou éthylique, qu'on verse dans la première liqueur.

Trente secondes après quelques cristaux apparaissent dans le liquide. Une heure après il ne reste qu'une bouillie cristalline.

On essore, lave à l'alcool, à l'eau puis on sèche à 100-110°. On obtient ainsi 0g,34 d'un produit blanc qu'on peut faire recristalliser dans la pyridine.

Cette combinaison fond mal en se décomposant.

Dosage d'azote (méthode de Kjeldhal) :

Substance : 0g,1760.

NH^3 dégagé : correspond à 15 cm³8 de solution titrée sulfurique (1 cm³ = 0g,0007173 N).

	Calculé pour $C^{29}H^{24}O^3N^2$
N % = 6,43	6,25.

II. Action du méthyl-1-ou 3-xanthydrol sur la monophénylurée.

Méthyl 1-ou 3-xanthylphénylurée.

La solution de 0g,60 de phénylurée dans 35 cm³ d'acide acétique cristallisable reçoit successivement 10 cm³ d'eau, puis 10 cm³ de solution alcoolique au $\frac{1}{10^e}$ de méthyl-1-ou 3-xanthydrol.

Il se forme un trouble instantané, puis un précipité

cristallin blanc. Au bout de peu de temps, le liquide est pris en masse. On essore deux heures après, lave à l'alcool, à l'eau et sèche. Le rendement est théorique.

Le produit obtenu est soluble dans la pyridine. On le fait recristalliser dans un mélange à parties égales d'alcool et de pyridine.

Il ne présente pas de point de fusion net, et se décompose en fondant.

Dosage d'azote (méthode de KJELDHAL) :

Substance : $0^g,1987$.

NH^3 dégagé : correspond à 23 cm^3 de solution sulfurique titrée (1 $cm^3 = 0^g,0007173$ d'azote).

	Calculé pour $C^{21}H^{18}O^2N^2$
N % : 8,30	8,48 %.

III. ACTION DU MÉTHYL-1-OU 3-XANTHYDROL SUR LA THIOURÉE.

DI [MÉTHYL-1-OU 3-XANTHYL] THIOURÉE.

La solution de $0^g,30$ de thiourée dans le mélange de 10 cm^3 d'eau et 35 cm^3 d'acide acétique reçoit 10 cm^3 de solution de méthyl-1-ou 3-xanthydrol au $\frac{1}{10^e}$.

La cristallisation est amorcée cinq minutes après et augmente jusqu'au moment où le liquide est pris en une bouillie cristalline.

On essore, lave à l'alcool, à l'eau et sèche à 110° : on recueille $0^g,8$ de combinaison.

La Di[Méthyl-1-ou 3-xanthyl]thiourée est un corps blanc qui fond en se décomposant : pas de point de fusion net.

Elle est assez soluble à chaud dans l'acide acétique et dans l'alcool. Ces deux dissolvants peuvent servir à la purifier par cristallisation.

Dosage d'azote (méthode de KJELDHAL) :

Substance : $0^g,1905$.

NH^3 dégagé : correspond à 16 cm^3 15 de solution titrée sulfurique (1 cm^3 = $0^g,0007173$ N).

Trouvé	Calcul pour $C^{29}H^{24}O^2N^2S$
N % : 6,08	6,03.

IV. ACTION DU MÉTHYL 1-OU 3-XANTHYDROL SUR L'URÉTHANE.

MÉTHYL 1- OU 3- XANTHYLURÉTHANE.

La liqueur obtenue en dissolvant 1 gr. d'uréthane dans 60 cm^3 d'acide acétique cristallisable reçoit 17 $cm^3$5 d'eau puis 15 cm^3 de solution alcoolique au $\frac{1}{10^e}$ de méthyl 1- ou 3-xanthydrol.

Quelques heures après, on remarque quelques fins cristaux, dont le nombre va sans cesse en augmentant.

On essore 36 heures après. La substance lavée à l'alcool, à l'eau puis séchée, pèse $0^g,72$.

L'alcool qui la dissout bien à chaud, peu à froid, peut servir à la faire recristalliser. Elle est assez soluble à froid et à chaud dans l'acide acétique.

Le produit obtenu fond entre 134°5 et 138° en tube étroit.

Dosage d'azote (méthode de KJELDHAL) :

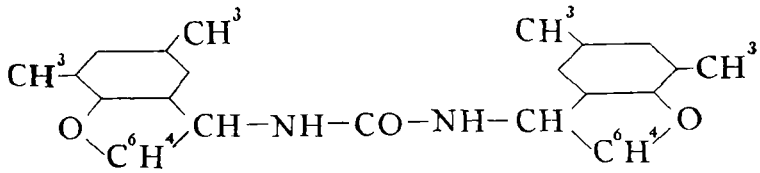
Substance : $0^g,2070$.

NH^3 dégagé : correspond à 14 $cm^3$3 de solution sulfurique titrée (1 cm^3 = $0^g,0007173$ N).

Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{17}O^3N$
N % : 4,95	4,94

Dérivés du Diméthyl 2-4-xanthydrol.

I. Action du Diméthyl 2-4-xanthydrol sur l'urée. Di (diméthyl 2-4 xanthyl) urée.



On dissout 0g,07 d'urée dans 14 cm³ d'eau et on ajoute 49 cm³ d'acide acétique cristallisable, puis 7 cm³ de solution de 0g,7 de Diméthyl 2-4-xanthydrol dans l'alcool méthylique chaud.

La précipitation est immédiate, et le liquide se prend en quelques minutes en une masse gélatineuse.

On essore 5 heures après : ce corps se présente sous une forme gélatineuse qui le rend difficilement maniable. On lave à l'alcool, puis à l'eau. Poids = 0g,40.

La cristallisation de ce corps peut être faite dans la pyridine ou dans le mélange pyridine + alcool.

La fusion du corps s'accompagne d'une décomposition, sans qu'on puisse parler d'un point de fusion.

Dosage d'azote (Méthode de Kjeldhal) :

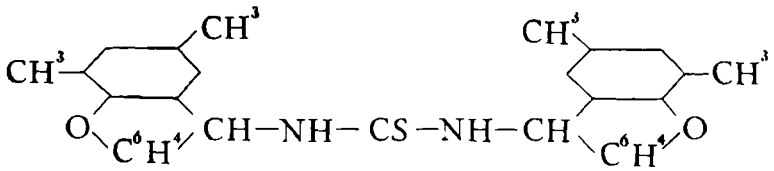
Substance : 0g,1571.

NH^3 dégagé : correspond à 12cm³5 de solution sulfurique titrée (1 cm³ = 0g,0007173 N).

Trouvé	Calculé pour $C^{31}H^{28}O^3N^2$
N : 5,70 %	5,88 %

II. Action du Diméthyl-2-4-xanthydrol sur la thiourée.

Di [Diméthyl-2-4-xanthyl] thiourée.



On dissout 0g,32 de thiourée dans 8 cm³ d'eau. Cette solution reçoit 26 cm³ d'acide acétique cristallisable, puis 8 cm³ d'une solution au $\frac{1}{10^e}$ de Diméthyl-2-4-xanthydrol dans l'alcool méthylique ou éthylique chaud.

La réaction commence après 30 secondes : quelques cristaux commencent à nager dans le liquide. Leur nombre augmente rapidement.

Un essorage après 30 heures donne 0g,67 de cristaux qu'on lave à l'alcool, puis à l'eau.

La substance peut être recristallisée de l'acide acétique dans lequel elle est assez soluble à chaud. Elle est peu soluble dans l'alcool, même chaud.

Elle fond mal en se décomposant.

Dosage d'azote (méthode de Kjeldhal) :

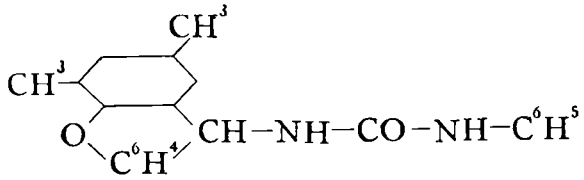
Substance : 0g,2001.

NH^3 dégagé : correspond à 16 cm³ 1 de solution titrée sulfurique (1 cm³ = 0,0007173 N).

Trouvé	Calcul pour $C^{31}H^{28}O^2SN^2$
N : 5,77	5,69.

III. Action du Di Méthyl-2-4-xanthydrol sur la phénylurée.

Diméthyl-2-4-xanthylphénylurée.



Ce corps a été obtenu en traitant une solution de 0g,48 de phénylurée dans 28 cm³ d'acide acétique cristallisable et 8 cm³ d'eau par 8 cm³ d'alcool éthylique tenant en dissolution 0g,8 de Diméthyl-2-4-xanthydrol.

La précipitation est immédiate : deux minutes après tout le liquide est pris en une bouillie gélatineuse.

On essore après quelques heures le précipité gélatineux difficilement maniable.

Le produit séché est cristallisé dans le mélange à parties égales d'alcool à 96° et de pyridine.

Il ne présente pas de fusion nette, il y a décomposition pendant la fusion.

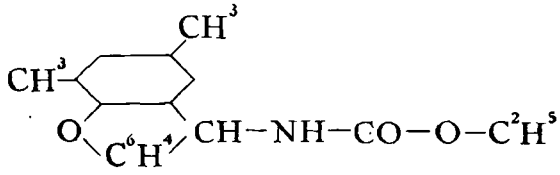
Dosage d'azote (Méthode de Kjeldhal) :

Substance : 0g,1933.

NH^3 dégagé : correspond à 22 cm³ 45 SO^4H^2 titré (1 cm³ = 0g,000687 d'azote).

Trouvé	Calculé pour $C^{22}H^{20}O^2N^2$
N % 7,97	8,14.

IV. Action du Diméthyl-2-4-xanthydrol sur l'uréthane. Diméthyl-2-4-xanthyluréthane.



La liqueur obtenue en dissolvant 0g,54 d'uréthane dans 28 cm³ d'acide acétique cristallisable et 8 cm³ d'eau, reçoit 8 cm³ d'une solution de 0g,8 de Diméthyl-2-4-xanthydrol dans l'alcool à 96°.

Les premiers cristaux apparaissent cinq minutes après : leur nombre augmente très vite.

L'essorage fait 6 h. après donne après lavage à l'alcool, à l'eau, et après séchage, 0g,70 d'un corps qui se présente sous une forme feutrée.

Il fond bien en tube étroit à 171°—171°5 en un liquide incolore. On peut le faire recristalliser de l'alcool, dans lequel il est soluble à chaud, peu soluble à froid. Il est assez soluble dans l'acide acétique chaud.

Dosage d'azote (méthode de Kjeldhal) :

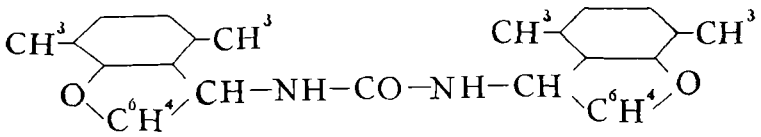
Substance : 0g,1966.

NH^3 dégagé : correspond à 13 cm³ 15 de solution titrée (1 cm³ = 0g,0007173 N).

Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{19}NO^3$
N % : 4,79 %	4,71 %.

Dérivés du Diméthyl-1-4-xanthydrol.

I. Action du Diméthyl-1-4-xanthydrol sur l'urée. Di (Diméthyl-1-4-xanthyl) urée.



Une solution d'urée (0g,1 d'urée pour 16 cm³ d'eau) très acidifiée par l'acide acétique (56 cm³) reçoit de la solution alcoolique de diméthyl-1-4-xanthydrol (0g,8 dans 11 cm³ d'alcool éthylique ou méthylique).

Un trouble apparaît moins de deux minutes après,

trouble qui s'épaissit peu à peu. L'agitation rassemble des flocons blancs.

On essore après quelques heures, lave à l'eau, à l'alcool et sèche à 100-110°.

Cette uréine, peut être recristallisée au moyen de la pyridine.

En tube étroit, elle fond mal, en se décomposant dans un large intervalle de température.

Dosage d'azote (méthode de Kjeldhal) :

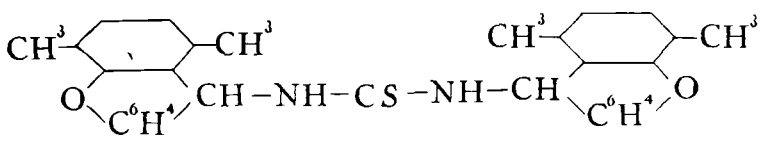
Substance : 0 gr. 1655.

NH^3 dégagé : correspond à 13 cm³85 de SO^4H^2 titré (1 cm³ = 0g,000687 N).

Trouvé	Calculé pour $C^{31}H^{28}O^3N^2$
N : 5,74 %	5,88 %.

II. Action du Diméthyl-1-4-xanthydrol sur la thiourée.

Di [Diméthyl-1-4-xanthyl] thiourée.



On dissout d'une part 0g,32 de thiourée dans 8 cm³ d'eau additionnés de 28 cm³ d'acide acétique cristallisable, et d'autre part 0g,8 de diméthyl-1-4-xanthydrol dans 11 cm³ d'alcool éthylique ou méthylique. Cette dernière solution est ajoutée à la solution de thiourée.

Il y a précipitation immédiate d'un corps blanc dont la quantité augmente rapidement avec le temps.

On essore au bout de 12 h., lave le produit obtenu à l'alcool, à l'eau et le sèche à 100-110°. On en recueille 0g,78. L'acide acétique qui le dissout bien à chaud se prête à sa purification par cristallisation.

La fusion, très peu nette, s'accompagne d'une décomposition de la substance.

Dosage d'azote (méthode de Kjeldhal) :

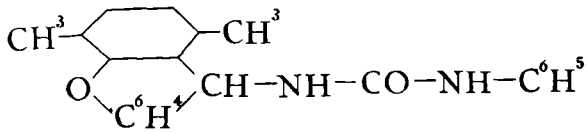
Substance : $0^g,2101$.

NH^3 dégagé : correspond à 17 cm^3 de solution titrée sulfurique (1 cm^3 = $0^g,0007173$ N).

	Trouvé	Calculé pour $C^{31}H^{28}O^2SN^2$
N % :	5,80	5,69.

III. Action du Diméthyl 1-4 xanthydrol sur la phénylurée.

Diméthyl 1-4 xanthylphénylurée.



On dissout $0^g,48$ de phénylurée dans 28 cm^3 d'acide acétique cristallisable, puis on ajoute 8 cm^3 d'eau. Cette solution reçoit 11 cm^3 25 d'une solution de $0^g,80$ de Diméthyl 1-4 xanthydrol dans l'alcool éthylique ou méthylique.

La précipitation est immédiate.

Après quelques heures on essore, lave à l'alcool puis à l'eau. Le produit obtenu, gélatineux, est cristallisé dans un mélange à parties égales de pyridine et d'alcool à 96°. On sèche à l'étuve à 110-120°.

La substance, blanche, peu soluble dans les solvants habituels fond en tube étroit en se décomposant, sans point de fusion net.

Analyse (méthode de Kjeldhal).

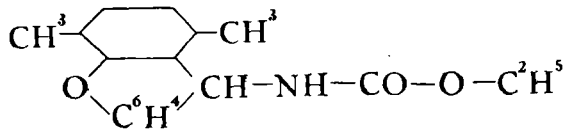
Substance : $0^g,2113$.

NH^3 dégagé : correspond à 24 cm^3 25 de solution sulfurique (1 cm^3 = $0^g,000687$ N).

	Trouvé	Calculé pour $C^{22}H^{20}O^2N^2$.
N % :	7,88	8,14.

IV. Action du Diméthyl 1-4 xanthydrol sur l'uréthane.

Diméthyl 1-4 xanthyluréthane.



On dissout 0g,54 d'uréthane dans 20 cm³ 5 d'acide acétique cristallisable et on ajoute 8 cm³ d'eau. D'autre part, 0g,8 de diméthyl 1-4 xanthydrol sont dissous dans un mélange de 11 cm³ 25 d'alcool (éthylique ou méthylique) et 7 cm³ 5 d'acide acétique cristallisable. Cette solution est versée dans la précédente.

La liqueur reste absolument limpide une vingtaine de minutes. De fins cristaux se montrent alors le long du récipient dans lequel on opère. On les fait tomber dans le liquide et agite. La cristallisation commence et s'accentue rapidement. On essore 24 heures après : le produit est lavé à l'alcool, à l'eau puis séché vers 100-110°. A l'état brut il pèse 0g,90.

Une recristallisation dans l'alcool le fournit à l'état pur. En tube étroit, il fond bien entre 161° et 162°.

Dosage d'azote (méthode de Kjeldhal) :

Substance : 0g,1912.

NH^3 dégagé : correspond à 12 cm³ 65 de solution titrée sulfurique (1 cm³ = 0g,0007173 N).

	Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{19}NO^3$.
N % :	4,74	4,71.

CHAPITRE II

Pyranols dont un des noyaux est naphtalénique.

Le xanthydrol et ses homologues supérieurs se combinent donc avec facilité en milieu alcool-acide acétique aux urées et éthers carbamiques en peu de temps. Les rendements sont très bons et les produits obtenus sont peu ou pas solubles dans les solvants organiques habituels.

Le dinaphtopyranol se différencie nettement à ce point de vue du xanthydrol. Il ne se combine pas dans les mêmes conditions aux urées et éthers carbamiques.

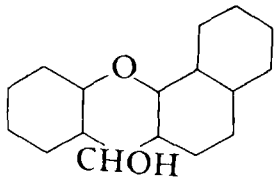
Il nous a semblé intéressant de voir si les phéno-naphtopyranols dont la constitution est intermédiaire entre celle du diphénopyranol (ou xanthydrol) et celle du dinaphtopyranol possédaient ou non l'aptitude réactionnelle vis-à-vis de ces corps.

A ce point de vue, nous avons fait réagir sur l'urée, la phénylurée, la thiourée et l'uréthane, le phénonaphto 3-4 pyranol et la solution alcoolique du produit de réduction de la phéno-β-naphtopyrone (qui est de par son mode de préparation soit une phénonaphto 1-2 pyrone ou une phénonaphto 2-3 pyrone).

A notre grande surprise, tandis que l'un d'eux, le phénonaphto 3-4 pyranol réagissait sur les urées comme le xanthydrol en fournissant les uréines correspondantes, l'autre le phénonaphto (1-2 ou 2-3) pyranol ne semblait pas réagir, se rapprochant en cela du dinaphto 1-2, 1'-2' pyranol étudié par M. Foşse.

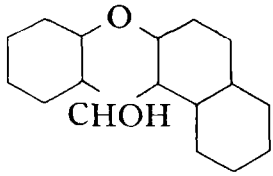
Il semble donc que le mode d'attache du noyau naphta-

lénique au noyau hétérocyclique pyranique ne soit pas indifférent, le phénonaphto 3-4 pyranol



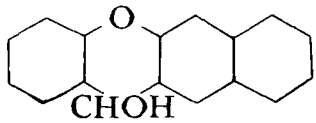
(I)

étant actif, tandis que le phénonaphto pyranol répondant à l'une des 2 formules



(II) phénonaphto 1-2 pyranol.

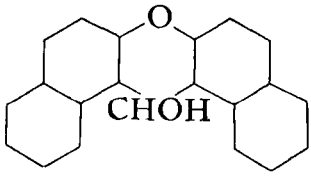
ou



(III) phénonaphto 2-3 pyranol.

ne paraît pas réagir.

La comparaison de la formule du dinaphto 1-2, 1'-2'



pyranol avec les pyranols représentés ci-dessus, montre que celui-là s'écarte du phénonaphto 3-4 pyranol (qui s'est précisément montré actif en présence des urées) quant à la situation du noyau naphtalénique par rapport au noyau pyranique.

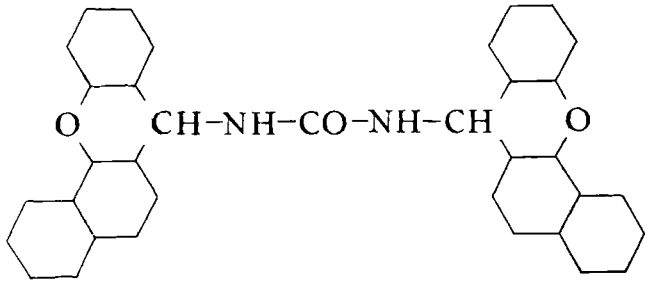
Le dinaphto 1-2, 1'-2' pyranol se rapproche au contraire du pyranol figuré en (II) qui représente l'une des 2 formules possibles du produit de réduction de la phéno-β-naphtoxanthone.

La différence d'action du phénonaphto 3-4 pyranol, et des phéno β (1-2 ou 2-3) naphtopyranol et dinaphto (1-2, 1'-2') pyranol sur les urées nous semble par consé-

quent liée plus au mode d'attache différent du noyau naphtalénique sur le noyau pyranique qu'à l'introduction d'un deuxième noyau naphtalénique dans la molécule du pyranol.

I. Combinaison du phénonaphto 3-4 pyranol avec l'urée.

Di [Phénonaphto 3-4 pyryl] urée.



On prépare d'une part une solution de 0g,10 d'urée dans 10 cm³ d'eau et 30 cm³ d'acide acétique, d'autre part une solution alcoolico-acétique de 0g,50 de phénonaphto 3-4 pyranol dans 10 cm³ d'alcool éthylique et 5 cm³ d'acide acétique.

La deuxième solution est ajoutée peu à peu dans la première : ce qui donne une liqueur rouge. Au bout de quelques secondes la liqueur se décolore avec formation d'un précipité cristallin.

On essore après une heure le précipité d'apparence gélatineuse. Après lavage à l'alcool, à l'eau et séchage à 100-110°, on obtient un corps blanc pesant brut 0g,35.

On le purifie par dissolution dans le moins possible de pyridine bouillante et précipitation par un égal volume d'alcool à 96°.

La fusion a lieu sur un large intervalle de température, avec décomposition de la combinaison.

Dosage d'azote (méthode de Kjeldhal) :

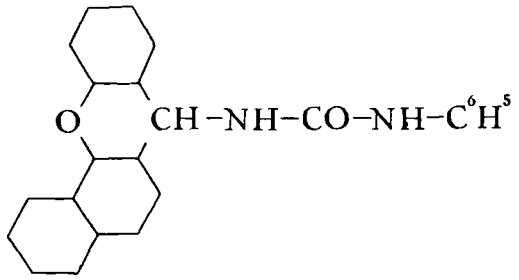
Substance : $0^g,1757$.

NH^3 dégagé : correspond à 13 cm^3 7 SO^4H^2 titré (1 cm^3 = $0^g,000687$ N).

Trouvé :	Calculé pour $C^{35}H^{24}O^3N^2$.
N : 5,35 %	5,38 %.

II. Combinaison du phénonaphto 3-4 pyranol et de la phénylurée.

Phénonaphto 3-4 pyryl-phénylurée.



La solution de $0^g,30$ de phénylurée dans 10 cm^3 d'eau et 30 cm^3 d'acide acétique cristallisable, reçoit par petites portions une solution de $0^g,50$ de phénonaphto 3-4 pyranol dans 10 cm^3 d'alcool éthylique acidifié par 5 cm^3 d'acide acétique cristallisable.

La liqueur obtenue est rougeâtre : très rapidement un précipité blanc cristallin se produit.

Une heure après le liquide est rempli de cristaux : on essore le précipité qui, lavé à l'alcool, puis à l'eau, et séché à 100-110° pèse $0^g,60$.

Le produit brut est presque pur.

On peut le purifier par une cristallisation dans la pyridine et le mélange pyridine alcool.

Il ne possède pas de point de fusion net, et fond en se décomposant.

Dosage d'azote (méthode de Kjeldhal) :

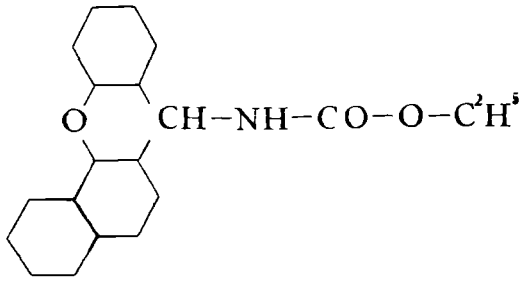
Substance : $0^g,2073$.

NH^3 dégagé : correspond à 22cm³35 de SO^4H^2 titré (1 cm³ = 0g,000687 N).

	Calculé pour $C^{24}H^{18}O^2N^2$.
N % : 7,40 %	7,65 %.

III. Combinaison du phénonaphto 3-4 pyranol et de l'uréthane.

Phénonaphto 3-4 pyryluréthane.



L'addition à la solution de 0g,50 d'uréthane dans l'acide acétique étendu (acide acétique cristallisable 60 cm³ et eau 20 cm³) d'une solution acéto-alcoolique de phénonaphto 3-4 pyranol (phénonaphto 3-4 pyranol : 1 gr. ; alcool éthylique : 20 cm³ ; acide acétique 10 cm³), fournit une liqueur rouge.

Une heure après seulement, on remarque au fond de la fiole quelques cristaux blancs grenus.

On agite fréquemment, la cristallisation augmente lentement.

On essore 6 heures après, lave les cristaux à l'alcool à 70 % et sèche à 100-110°.

Le poids de la substance brute est 0g,55. Elle est soluble dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'alcool froid. On fait recristalliser dans l'alcool à 96°, ce qui les rend tout à fait purs.

Les cristaux blancs obtenus fondent en tube étroit à 198°5-199°5.

Dosage d'azote (méthode de KJELDHAL) :

Substance : $0^g,1716$.

NH^3 dégagé : correspond à $10cm^3 8$ de solution de SO^4H^2 titré (1 cm^3 = $0^g,000687$ N).

	Calculé pour $C^{20}H^{17}O^3N$.
N % : 4,33 %	4,38 %.

IV. Action du phénonaphto 3-4 pyranol sur la thiourée.

En dissolvant dans 20 cm^3 d'eau additionnée de $60cm^3$ d'acide acétique cristallisable, $0^g,30$ de thiourée et en ajoutant à cette solution la liqueur claire obtenue en dissolvant 1 gr. de phénonaphto 3-4 pyranol dans 20 cm^3 d'alcool éthylique et 10 cm^3 d'acide acétique cristallisable, on obtient une liqueur rouge.

Les premiers cristaux, jaunes, apparaissent 1 heure après nageant dans le liquide.

On essore après 24 heures, ce qui donne une petite quantité d'un corps jaune qu'on lave à l'alcool et à l'eau.

Ce corps qui représente très vraisemblablement la combinaison du phénonaphto 3-4 pyranol et de la thiourée ou di [phénonaphto 3-4 pyryl] thiourée est peu soluble dans l'alcool même chaud, assez soluble dans la pyridine. Il ne recristallise pas bien de ces solutions et s'est montré très impur à l'analyse.

CHAPITRE III

Action du thioxanthydrol sur quelques urées et sur l'uréthane.

L'atome d'oxygène fermant le noyau pyranique ne semble pas être étranger à la façon dont les pyranols se comportent non seulement vis-à-vis des réactifs caractéristiques des aldéhydes, mais aussi des amides, urées et uréthanes.

Nous avons voulu voir si le remplacement de l'O du noyau pyranique par un atome de S imprimait un caractère différent au nouveau thiopyranol (thioxanthydrol) vis-à-vis notamment de l'urée, de la phénylurée, de la thiourée et de l'uréthane.

Dans des conditions analogues à celles des actions correspondantes des pyranols, c'est-à-dire en milieu alcool acétique légèrement étendu d'eau, la précipitation des combinaisons cherchées s'est montrée presque aussi facile qu'avec le xanthydrol et les pyranols à noyaux benzéniques. Les rendements sont bons. La plupart de ces combinaisons sont obtenues ainsi presque à l'état de pureté.

Dans le cas particulier de l'urée, la réaction est quantitative.

I. Combinaison du thioxanthydrol et de l'urée. Di [thioxanthyl] urée.

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

$0^g,05$ d'urée sont dissous dans l'acide acétique étendu (eau : 10 cm^3 ; acide acétique cristallisable : 35 cm^3).

Cette liqueur reçoit 5 cm³ de solution de thioxanthydrol au $\frac{1}{10^e}$ dans l'alcool méthylique.

La solution obtenue est rouge clair.

Au bout de trois minutes environ apparaît un léger trouble. Dix minutes après de fins cristaux très abondants nagent dans le liquide.

On essore 2 heures après, lave à l'alcool, à l'eau, sèche à 100-110°.

On obtient 0g,374 de fins cristaux soyeux magnifiques, très peu nuancés de jaune.

La réaction est donc quantitative à moins de 1 % près (on aurait dû recueillir 0g,3766 de précipité).

La di[thioxanthyl]urée est pure d'emblée.

Elle fond mal en se décomposant : pas de point de fusion net.

Analyse : Dosage d'azote (méthode de Kjeldhal) :

Substance : 0g,207 NH^3 dégagé : correspond à 18 cm³,85 de SO^4H^2 titré (1 cm³ = 0g,000687N).

	Trouvé	Calculé pour $C^{27}H^{20}S^2N^2O$
N % :	6,25 %	6,19 %

II. Combinaison du thioxanthydrol et de la phénylurée.

THIOXANTHYLPHÉNYLURÉE.

$$S < \begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix} > CH - NH - CO - NH - C^6H^5.$$

La solution de 0g,50 de phénylurée dans 49 cm³ d'acide acétique cristallisable et 14 cm³ d'eau reçoit 7 cm³ d'une solution au $\frac{1}{10^e}$ de thioxanthydrol dans l'alcool méthylique.

Le mélange effectué, la liqueur est rouge.

La cristallisation s'amorce une minute après : de petits cristaux grenus nagent dans le liquide.

On essore une heure après, lave à l'alcool, puis à l'eau et sèche à 110°.

Le corps obtenu pèse 0g,80. Il est assez soluble dans la pyridine et dans le mélange pyridine alcool, qui peut être employé pour le faire recristalliser.

Il ne présente pas de point de fusion net : il fond en se décomposant sur un large intervalle de température.

Analyse : Dosage d'azote (méthode de Kjeldhal) :

Substance : 0g,2069 NH^3 dégagé correspond à 24 cm³,75 de SO^4H^2 titré (1 cm³ = 0g,000687N)

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{16}ON^2S$
N %	8,21 %	8,43 %

III. Combinaison du thioxanthydrol et de la thiourée.

Di (thioxanthyl) thiourée.

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

On dissout 0g,20 de thiourée dans 70 cm³ d'acide acétique cristallisable et 20 cm³ d'eau. On ajoute petit à petit à cette liqueur, 7 cm³ 5 de solution au $\frac{1}{10^e}$ de thioxanthydrol dans l'alcool méthylique, ce qui lui communique une coloration rouge clair.

Quelques fins cristaux jaunes apparaissent dans le liquide, dix minutes après. En deux heures, la cristallisation est devenue très abondante.

On essore 7 heures après, on lave le précipité à l'alcool, puis à l'eau, sèche à l'étuve à 100-110°.

On recueille 0g,60 d'un corps en aiguilles jaunes enchevêtrées superbes.

Le corps est sensiblement pur, ainsi que le montre l'analyse. On peut le faire recristalliser de l'acide acétique dans lequel il est assez soluble à chaud. La substance fond mal en se décomposant, à des températures

variables, suivant les conditions du chauffage : il n'y a pas de point de fusion net.

Analyse : Dosage d'azote (méthode de Kjeldhal) :

Substance : $0^g,1938$ NH^3 dégagé correspond à 16 cm^3, 6 de solution de SO^4H^2 titré (1 cm^3 = $0^g,000687$ N).

	Trouvé	Calculé pour $C^{27}H^{20}S^3N^2$
N %	5,88	5.97

IV. Combinaison du thioxanthydrol et de l'uréthane.

THIOXANTHYLURÉTHANE.

$$S < \begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix} > CH — NH — CO — O.C^2H^5$$

On prépare une solution de $0^g,40$ d'uréthane dans 49 cm^3 d'acide acétique cristallisable. On lui ajoute d'abord 14 cm^3 d'eau, puis après agitation, une solution contenant pour 17 cm^3 d'alcool méthylique, $0^g,70$ de thioxanthydrol.

Six heures plus tard, la liqueur est encore parfaitement limpide. Une agitation vigoureuse fait apparaître au sein du liquide de fins cristaux dont la quantité augmente lentement.

L'essorage est fait 32 heures après. Un lavage à l'alcool, puis à l'eau, et enfin un séchage à 110°, laisse $0^g,60$ de substance.

La thioxanthyluréthane se présente sous la forme de fins cristaux à peine teintés de jaune.

Elle fond en tube étroit à 160-162°.

Analyse : Dosage d'azote (méthode de Kjeldhal) :

Substance : $0^g,1967$ NH^3 dégagé correspond à 13 $cm^3,20$ de liqueur titrée de SO^4H^2 (1 cm^3 = $0^g,000687$ N).

	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{15}O^2NS$
N %	4,61	4,91

TROISIÈME PARTIE

ACTION DE QUELQUES PYRANOLS SUR LES MOLÉCULES MÉTHYLÉNIQUES

CHAPITRE PREMIER

Pyranols homologues supérieurs du xanthydrol.

Les méthyl- et di-méthylxanthydrols ont été soumis à l'action des molécules méthyléniques suivantes : acétylacétone et benzoylacétone, en milieu alcool-acétique cristallisable dans le cas des méthylxanthydrols, et simplement dans l'acide acétique cristallisable dans le cas des di-méthylxanthydrols.

Nous avons évité de chauffer, pensant que les combinaisons formées dans ces conditions seraient moins pures, et souillées des produits d'altération de ces xanthydrols.

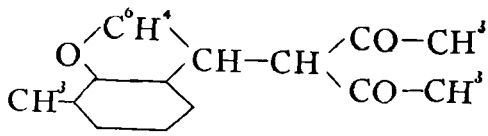
La réaction s'est toujours poursuivie à la température ordinaire : la cristallisation s'amorce en général au bout de quelques heures et augmente rapidement.

L'action des méthyl- et diméthylxanthydrols sur l'acétylacétate d'éthyle a toujours été réalisée par fusion des corps réagissants au bain-marie à des températures variant entre 120° et 150° centigrades.

Dérivés du Méthyl-4-xanthydrol.

I. Combinaison du méthyl-4-xanthydrol et de l'acétylacétone.

Méthyl-4-xanthyl acétylacétone.



On dissout 2g d'acétylacétone dans 14 cm³ d'acide acétique cristallisable. La liqueur obtenue reçoit 30 cm³ d'une solution au $\frac{1}{10^e}$ de méthyl-4-xanthydrol dans l'alcool éthylique, et est abandonnée à la température ordinaire.

La liqueur très légèrement teintée de jaune, est encore claire deux heures après. La liqueur pâlit alors : au bout de peu de temps on remarque quelques petits cristaux au fond de la fiole. Une agitation énergique déclanche une cristallisation rapide.

Après quatre à cinq heures on essore, on lave les cristaux obtenus à l'alcool, puis à l'eau.

Après séchage à la température ordinaire, on obtient 3g de cristaux, qui fondent à l'état brut vers 128°.

Ils sont solubles dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène chauds, bien moins solubles à froid dans ces réactifs. On peut faire cristalliser la combinaison en belles aiguilles de l'alcool, ou de la ligroïne.

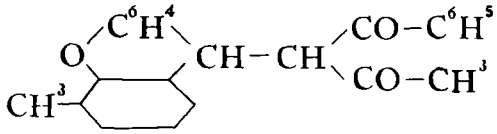
La substance pure fond en tube étroit vers 138°.

Analyse : Substance : 0g,2168 CO^2 : 0g,6139 H^2O : 0g,1243 d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{19}H^{18}O^3$
C :	77,23	77,55
H :	6,37	6,12

II. Combinaison du méthyl-4-xanthydrol et de la benzoylacétone.

Méthyl-4-xanthyl benzoylacétone.



On ajoute 30 cm³ d'une solution au $\frac{1}{10^e}$ de méthyl-4-xanthydrol dans l'alcool éthylique, à la solution de 2g,5 de benzoylacétone dans 10 cm³ 5 d'acide acétique cristallisable et on abandonne.

La solution reste parfaitement limpide pendant trois heures. On déclanche la cristallisation par une agitation vive, fréquemment répétée.

On essore après 6 heures la substance blanche qu'on lave à l'alcool, puis à l'eau, et sèche à l'air ou dans un dessicateur à la température ordinaire, ce qui donne 3 gr. de produit dont la température de fusion à l'état brut est voisine de 100°.

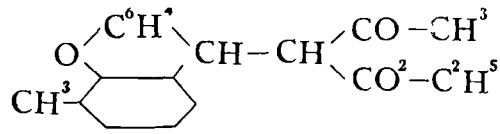
On fait recristalliser plusieurs fois dans l'alcool, ce qui fournit de petits cristaux grenus fondant en tube étroit entre 100 et 102°. Ils sont solubles à chaud dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène, moins à froid.

Analyse : Substance : 0g,2326 CO^2 : 0g,6889 H^2O : 0g,1277 d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{24}H^{20}O^3$
C :	80,77	80,89
H :	6,10	5,61

III. Combinaison du méthyl-4-xanthydrol et de l'acétylacétate d'éthyle.

Méthyl-4-xanthylacétate d'éthyle.



On additionne dans un tube à essai 3 gr. de méthyl-4-xanthydrol de 1g,9 d'acétylacétate d'éthyle, mélange intimement et porte au bain sulfurique à 120-130°. Le produit fond en un liquide jaunâtre, puis il y a dégagement de bulles de vapeur d'eau. L'eau se condense sur les parties froides du tube et retombe en crépitant dans le liquide. La réaction dure environ une demi-heure : tout dégagement de vapeur d'eau a alors cessé. On arrête l'expérience.

Le liquide obtenu reste longtemps en surfusion, même après refroidissement. Deux jours après des cristaux nombreux sont mélangés au liquide : on ajoute 3g d'alcool absolu, et essore ce qui donne une substance blanche.

On fait cristalliser dans l'éther de pétrole additionné d'un peu d'alcool absolu, ce qui fournit le corps en magnifiques cristaux blancs, assez volumineux.

Ils fondent en tube étroit entre 98° et 100°.

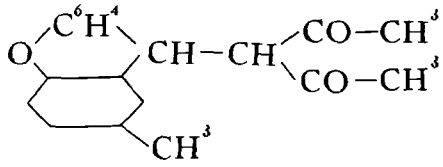
Analyse : Substance : 0g,2139 CO^2 : 0g,5830 H^2O : 0g,1229 d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{20}O^4$
C :	74,33	74,07
H :	6,38	6,17

Dérivés du méthyl-2-xanthydrol.

I. Combinaison du méthyl-2-xanthydrol et de l'acétylacétone.

Méthyl-2-xanthylacétylacétone.



A la solution obtenue au moyen de 2g,6 d'acétylacétone et de 28 cm³ d'acide acétique cristallisable, on ajoute

40 cm³ d'une solution au $\frac{1}{10^e}$ de méthyl-2-xanthydrol dans l'alcool éthylique.

La liqueur est parfaitement claire, après trois heures à la température ordinaire. On fait tomber dans le liquide quelques efflorescences qui serpentent le long du col de la fiole et agite.

La cristallisation augmente doucement : ce sont de petits cristaux lourds, grenus.

On filtre après sept heures : on obtient après lavage à l'alcool, à l'eau, et séchage à l'air libre ou dans un dessicateur, 2g,20 de cristaux, qui fondent à l'état brut entre 120° et 124°.

Ils sont solubles dans l'alcool, l'acide acétique et dans le benzène à l'ébullition, bien moins solubles dans le benzène froid, peu solubles dans la ligroïne.

La purification peut être faite par cristallisation soit dans le benzène seul, soit dans le benzène additionné de ligroïne, soit dans l'alcool.

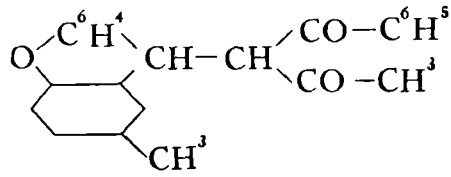
Les cristaux en tube étroit suintent vers 133°, puis fondent entre 135° et 138°.

Analyse : Substance : 0g,2012 CO^2 : 0g,5700 H^2O : 0g,1201 d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{19}H^{18}O^3$
C :	77,26	77,55
H :	6,62	6,12

II. Combinaison du méthyl-2-xanthydrol et de la benzoylacétone.

Méthyl-2-xanthylbenzoylacétone.



3g,35 de benzoylacétone sont dissous dans 14 cm³ d'acide

acétique cristallisable et 4^g de méthyl-2-xanthydrol sont dissous dans 40 cm^3 d'alcool éthylique. Les deux solutions sont ajoutées l'une à l'autre.

La réaction se déclanche au bout d'une heure : la liqueur à peine jaunâtre devient incolore et de fins cristaux sont visibles dans le liquide. Moins d'une demi-heure après tout le contenu de la fiole n'est plus qu'une masse cristalline blanche.

On essore, lave à l'alcool, à l'eau, sèche dans un exsiccateur et recueille 5^g de produit brut, qui fond vers 153-155°.

Les rendements sont excellents, car le liquide mère devient à nouveau une bouillie cristalline.

Le méthyl-2-xanthylbenzoylacétone est soluble dans l'alcool et l'acide acétique chaud et dans le benzène.

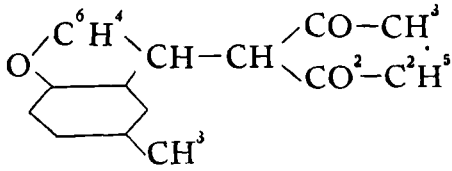
Une ou deux cristallisations dans le mélange benzine-ligroïne ou dans l'alcool, donne la substance pure sous forme de cristaux soyeux, feutrés, dont le point de fusion en tube étroit est situé vers 166°.

Analyse : Substance : $0^g,1895$ CO^2 : $0^g,5633$ H^2O : $0^g,0991$ d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{24}H^{20}O^3$
C :	81,07	80,89
H :	5,81	5,61

III. Combinaison du méthyl-2-xanthydrol et de l'acétylacétate d'éthyle.

Méthyl-2-xanthylacétylacétate d'éthyle.



Le mélange dans un tube à essai de 3^g de méthyl-2-xanthydrol et de 2^g d'acétylacétate d'éthyle est amené à fusion au bain sulfurique à 130-145°.

Le dégagement de bulles de vapeur d'eau au sein du liquide est d'abord assez rapide. L'eau retombe en crépitant dans le liquide. Peu à peu, le dégagement est plus lent : au bout d'une heure, il est tout à fait arrêté.

On refroidit. Le liquide qui reste en surfusion est additionné d'éther de pétrole, et on filtre.

La solution claire, jaunâtre, laisse peu à peu déposer de gros cristaux très durs que l'on soumet à des recristallisations (3 successives) dans l'éther de pétrole.

On a finalement de gros cristaux, qui, en tube étroit, suintent vers 64° et fondent entre 67° et 69°5.

Ces cristaux sont facilement solubles à froid comme à chaud dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène — solubles à chaud et peu solubles à froid dans l'éther de pétrole.

Analyse : Substance : $0^g,2019$ CO^2 : $0^g,5462$ H^2O : $0^g,1175$ d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{20}O^4$
C :	73,78	74,07
H :	6,46	6,17

Dérivés du méthyl-1-ou-3-xanthydrol.

I. Combinaison du méthyl-1-ou-3-xanthydrol et de l'acétylacétone.

Méthyl-1-ou-3-xanthylacétylacétone.

La solution obtenue au moyen de $1^g,25$ d'acétylacétone et de 10 cm³ d'acide acétique cristallisable reçoit 25 cm³ d'une solution alcoolique au $\frac{1}{10^e}$ de méthyl-1-ou-3-xanthydrol.

De petites aiguilles cristallines se montrent dans la liqueur au bout de 1 heure. On agite fréquemment : après 5 heures le liquide est transformé en une purée cristalline.

On essore, lave à l'alcool à 70°, à l'alcool, puis à l'eau et sèche à la température ordinaire le produit solide.

Les cristaux blancs obtenus qui, bruts, fondent vers 135°-138° sont recristallisés dans la ligroïne additionnée d'un peu de benzène.

Ils fondent en tube étroit vers 149°.

Ils sont solubles à chaud, dans l'alcool, l'acide acétique et le benzène.

Analyse : Substance : 0g,1993 CO^2 : 0g,5664 H^2O : 0g,1186 d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{19}H^{18}O^3$
C :	77,50	77,55
H :	6,61	6,12

II. Combinaison du méthyl-1-ou-3-xanthydrol et de la benzoylacétone.

Méthyl 1-ou-3-xanthyl.benzoylacétone.

On dissout 2g de benzoylacétone dans 8 cm³ 5 d'acide acétique cristallisable. On ajoute à la liqueur obtenue 25 cm³ de solution alcoolique au $\frac{1}{10^e}$ de méthyl-1-ou-3-xanthydrol.

Les premiers cristaux se montrent une heure après. La cristallisation augmente rapidement : le tout se prend en une masse cristalline.

On essore après 6 heures, lave à l'alcool, à l'eau, et sèche à la température ordinaire.

On fait cristalliser dans la ligroïne contenant très peu de benzène (1 goutte de benzène pour 2 cm³ de ligroïne).

Les cristaux blancs obtenus fondent en tube étroit entre 140° et 142°.

Ils sont solubles dans l'alcool et l'acide acétique chauds, dans le benzène froid et chaud.

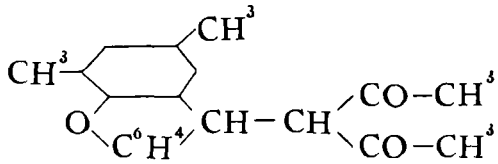
Analyse : Substance : $0^g,2095$ CO^2 : $0^g,6192$ H^2O : $0^g,1155$
d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{24}H^{20}O^3$
C :	80,68	80,89
H :	6,12	5,61

Dérivés du Diméthyl-2-4-xanthydrol.

I. Combinaison du diméthyl-2-4-xanthydrol et de l'acétylacétone.

Diméthyl-2-4-xanthylacétylacétone.



Ce composé n'a pas été obtenu sans difficultés. Dans plusieurs expériences successives, en milieu acétique et à froid, nous avons obtenu des cristaux qui après purification fondaient bien à 154°. Le point de fusion et l'analyse nous ont montré qu'il s'agissait de la diméthyl-2-4-xanthone. Le point de fusion n'était d'ailleurs pas modifié par addition de diméthyl-2-4-xanthone. La formation de la 2-4-diméthylxanthone dans cette expérience s'explique difficilement.

Les essais en milieu acétique et à chaud, et ceux pratiqués à froid en milieu alcoolico-acétique ont été négatifs.

Le mode opératoire suivant nous a conduit au but cherché.

$3^g,65$ de diméthyl-2-4-xanthydrol sont dissous dans 6 cm^3 d'acide acétique cristallisable préalablement tiédi. On ajoute goutte-à-goutte $1^g,60$ d'acétylacétone. La solution jaune rougeâtre, assez foncée, se décolore peu à peu par agitation. Une heure après le début de l'expé-

rience quelques cristaux apparaissent dont le nombre augmente peu à peu.

On essore après une dizaine d'heures, ce qui donne une substance qui, purifiée, est identifiée avec la diméthyl-2-4-xanthone (PF = 154°) et une liqueur. La liqueur claire est envahie en quelques minutes par des cristaux nombreux. On filtre à nouveau et les cristaux (0g,90) sont lavés avec très peu d'acide acétique.

Ils sont solubles dans l'alcool, l'acide acétique et le benzène, moins solubles dans l'éther de pétrole.

On les purifie par cristallisation dans très peu d'acide acétique cristallisable ou dans l'alcool.

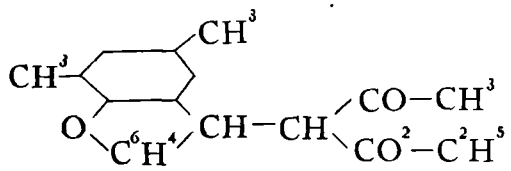
Les cristaux, blancs, lourds, assez volumineux fondent en tube étroit entre 116° et 118° après un léger suintement depuis 112°5.

Analyse : Substance : 0g,1896 CO^2 : 0g,5396 H^2O : 0g,1187 d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{20}O^3$
C :	77,62	77,92
H :	6,95	6,49

II. Combinaison du diméthyl-2-4-xanthydrol et de l'acétylacétate d'éthyle.

Diméthyl-2-4-xanthylacétylacétate d'éthyle.



Nous avons rencontré dans la préparation de ce composé les mêmes ennuis qui nous ont arrêtés dans l'expérience précédente. Nous avons toujours obtenu en même temps que lui des quantités non négligeables de Diméthyl-2-4-xanthone.

Mode opératoire : 3g,60 de Diméthyl-2-4-xanthydrol

triturés avec $2^g,1$ d'acétylacétate d'éthyle sont fondus ensemble dans un tube à essai plongeant dans un bain sulfurique à 130-140°.

On observe un dégagement régulier de bulles de vapeur d'eau qui ne cesse qu'après 1 h. 1/4 à 1 h. 1/2 de chauffage. Après refroidissement le contenu du tube est une masse cristalline un peu pâteuse.

On ajoute 10 cm^3-12 cm^3 d'éther de pétrole, mélange, puis essore ce qui sépare :

1° Des cristaux qui, lavés à l'éther de pétrole et recristallisés, soit dans la ligroïne, soit dans le benzène additionné d'un peu d'éther de pétrole, sont identifiés avec la Diméthyl-2-4-xanthone (par l'analyse, par leur point de fusion 154°, et par le point de fusion du mélange de ce corps et de Diméthyl-2-4-xanthone).

2° Une solution dans l'éther de pétrole qu'on abandonne à l'évaporation très ralentie.

Au bout de quelques jours les parois du récipient sont tapissées de gros cristaux blancs. On décante le liquide qui les baigne, lave les cristaux avec un peu d'éther de pétrole.

L'éther de pétrole chaud les dissout et abandonne par refroidissement de gros cristaux incolores de Diméthyl 2-4-xanthyl-acétylacétate d'éthyle pur.

Ces cristaux sont solubles dans le benzène, l'alcool, l'acide acétique.

En tube étroit ils fondent vers 100-101°.

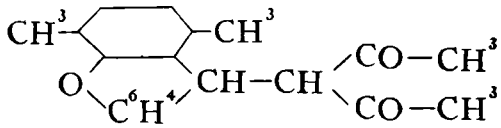
Analyse : Substance : $0^g,2079$ CO^2 : $0^g,5672$ H^2O : $0^g,1300$
d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{21}H^{22}O^4$
C :	74,40	74,55
H :	6,94	6,50

Dérivés du Diméthyl 1-4-xanthydrol.

I. Combinaison du Diméthyl 1-4-xanthydrol et de l'acétylacétone.

Diméthyl 1-4-xanthylacétylacétone.



On dissout 2g,8 de Diméthyl 1-4-xanthydrol dans 7 cm³ d'acide acétique cristallisable préalablement tiédi, et on ajoute 1g,35 d'acétylacétone, à la température ordinaire.

La solution brunâtre se décolore assez rapidement, mais reste limpide.

Une heure après, quelques fins cristaux apparaissent collés à la paroi du vase. On agite de temps en temps : le nombre de cristaux augmente.

On essore 12 heures après, ce qui donne après lavage à l'alcool 3 grammes de cristaux blancs, fondant en tube étroit vers 130-131°.

Une cristallisation dans le mélange benzène ligroïne les fournit à l'état pur.

La substance est soluble dans l'alcool, dans le benzène, dans l'acide acétique, peu soluble dans la ligroïne et dans l'éther de pétrole.

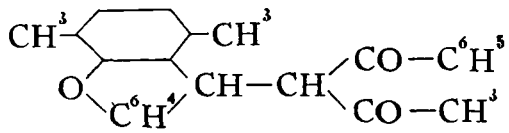
Elle fond en tube étroit à 132°.

Analyse : Substance : 0g,2109 CO^2 : 0g,6021 H^2O : 0g,1288 d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{20}O^3$
C :	77,86	77,92
H :	6,78	6,49

II. Combinaison du Diméthyl 1-4-xanthydrol et de la benzoylacétone.

Diméthyl 1-4-xanthylbenzoylacétone.



2g,13 de benzoylacétone sont dissous à douce chaleur dans 3 cm³ d'acide acétique cristallisable. La liqueur encore tiède, reçoit une solution obtenue en versant sur 3 gr. de diméthyl 1-4-xanthydrol, 7 cm³ d'acide acétique cristallisable tiédi. La solution d'abord jaune brunâtre se décolore presque.

Au bout de trois ou quatre heures la liqueur est encore parfaitement limpide. On fait tomber une des petites efflorescences cristallines du col de la fiole et agite.

Une cristallisation rapide s'amorce au point que le liquide se prend en quelques heures en une bouillie cristalline. Un essorage après 12 heures, suivi d'un lavage avec un peu d'acide acétique, puis un séchage à l'air libre à la température ordinaire laisse 3 gr. de cristaux.

La solution mère filtrée se prend à nouveau en bouillie cristalline : les rendements sont très élevés.

Les cristaux sont solubles dans l'alcool froid et chaud, dans l'acide acétique surtout à chaud, très soluble dans le benzène froid et chaud, assez peu soluble dans l'éther de pétrole.

On purifie le corps par dissolution dans un peu de benzène chaud. L'addition de 3 à 5 fois son volume d'éther de pétrole donne la diméthyl 1-4-xanthylbenzoylacétone en belles aiguilles blanches.

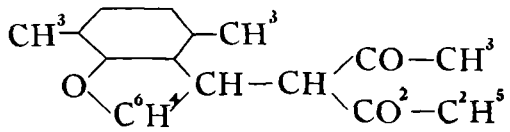
Elle fond en tube étroit vers 116°5-118°5.

Analyse : Substance : 0g,2020 CO^2 : 0g,6019 H^2O : 0g,1143 d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{25}H^{22}O^3$
C :	81,26	81,08
H :	6,28	5,95

III. Combinaison du diméthyl 1-4-xanthydrol et de l'acétylacétate d'éthyle.

Diméthyl 1-4-xanthylacétylacétate d'éthyle.



Nous avons procédé par fusion des corps réagissants. 3g,70 de diméthyl 1-4-xanthydrol sont arrosés de 2g,10 d'acétylacétate d'éthyle dans un tube à essais. Le mélange rendu homogène est porté au bain sulfurique maintenu à 145-150°.

Le dégagement des bulles de vapeurs d'eau est lent, mais régulier. On prolonge le chauffage jusqu'à arrêt complet de la mise en liberté de vapeur d'eau (environ 1 h. 1/2).

On laisse refroidir, ce qui donne une masse solide qu'on broie au mortier avec très peu d'alcool. Le produit obtenu est purifié par dissolution dans très peu de benzène : la solution benzénique filtrée est additionnée de 3 volumes d'éther de pétrole. Il y a formation de cristaux assez volumineux, adhérant aux parois.

On procède à trois cristallisations successives.

Les cristaux obtenus sont solubles dans l'alcool, très solubles dans le benzène, peu solubles dans l'éther de pétrole.

Ils fondent vers 135-137°, après un léger suintement vers 131°.

Analyse : Substance : 0g,2101 CO^2 : 0g,5732 H^2O : 0g,1261 d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{21}H^{22}O^4$
C :	74,40	74,55
H :	6,66	6,50

CHAPITRE II

Pyranols dont un des noyaux est naphtalénique.

Action du phénonaphto 3-4 pyranol sur quelques molécules méthyléniques.

Les molécules méthyléniques pyrylées (par substitution du reste xanthyl ou dinaphtopyryl — à un des H du —CH^2—méthylénique) ont été obtenues par M. Fosse :

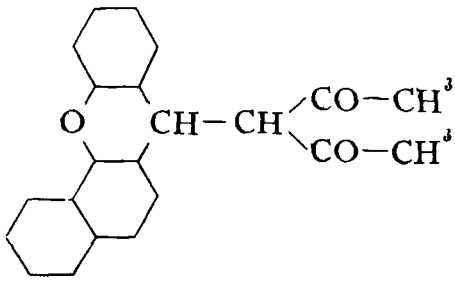
1° Pour le xanthydrol : par action directe sur les molécules méthyléniques soit en milieu acétique à chaud (cas des β dicétones), soit par fusion des corps réagissants.

2° Pour le dinaphtopyranol : indirectement, au moyen du bromure de dinaphtopyryle et du dérivé sodé du composé méthylénique (exception faite pour le dinaphtopyrylacétylacétate d'éthyle qui a pu être obtenu directement en milieu acétique à chaud).

Nous avons voulu voir si la substitution d'un noyau naphtalénique à un des noyaux benzéniques du xanthydrol permettait encore au pyranol obtenu une action directe (comme pour le xanthydrol) sur les molécules méthyléniques.

I. Combinaison du phénonaphto 3-4-pyranol et de l'acétylacétone.

Phénonaphto 3-4-pyrylacétylacétone.



La combinaison a été faite en milieu acétique à la température ordinaire.

On dissout dans l'acide acétique cristallisable préalablement tiédi vers 50° à 60°, 3 gr. de phénonaphto 3-4-pyranol, ce qui donne une liqueur rouge qui reçoit 1g,3 d'acétylacétone. On abandonne à la température ordinaire. Des cristaux apparaissent dans le liquide, qui est pris en masse 2 heures après.

On essore, et les cristaux sont lavés avec très peu d'acide acétique. On obtient 2 gr. de cristaux blancs, qu'on fait cristalliser, soit dans très peu d'acide acétique, soit dans un peu de benzène qu'on additionne d'éther de pétrole, soit dans l'alcool qui le fournit en feuillets soyeux.

Les cristaux blancs, purifiés, fondent à 125-126°.

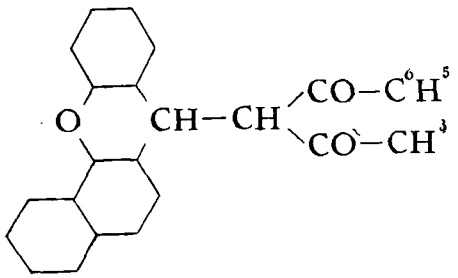
Ils sont solubles dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène, mais peu solubles dans l'éther de pétrole.

Analyse : Substance : 0g,1945 CO^2 : 0g.5713 H^2O : 0g,1000 d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{22}H^{18}O^3$
C :	80,11	80,00
H :	5,71	5.45

II. Combinaison du phénonaphto 3-4-pyranol et de la benzoylacétone.

Phénonaphto 3-4-pyrylbenzoylacétone.



La combinaison a été faite en milieu acétique à la température ordinaire. A la solution obtenue en traitant 3g de phénonaphto 3-4-pyranol par 10 cm³ d'acide acé-

tique tiédi vers 50°, on ajoute une solution de 2g de benzoylacétone dans 3 cm³ d'acide acétique un peu chaud.

La solution rouge prend petit à petit une coloration plus pâle. Les premiers cristaux fins et chatoyants apparaissent après 3 heures. Douze heures après le début de l'expérience, le liquide est pris en masse. On essore et lave les cristaux blancs avec un peu d'acide acétique. Après séchage à l'air libre, le produit brut pèse 2g,75.

On le purifie par cristallisation dans très peu de benzène qu'on additionne après dissolution, de 2 à 3 volumes d'éther de pétrole, ou dans l'alcool qui l'abandonne en belles aiguilles blanches.

Trois cristallisations successives sont indispensables pour assurer la constance du point de fusion.

Les cristaux blancs de phénonaphto 3-4-pyrylbenzoylacétone suintent vers 153° et fondent entre 154° et 155°5.

Ils sont solubles dans l'alcool, le benzène, l'acide acétique, peu solubles dans l'éther de pétrole.

Analyse : Substance : 0g,2108 CO^2 : 0g,6394 H^2O : 0g,1056 d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{27}H^{20}O^3$
C :	82,72	82,65
H :	5,56	5,10

III. Action du phénonaphto 3-4-pyranol sur l'acétylacétate d'éthyle.

Par fusion du mélange de phénonaphto 3-4 pyranol et acétylacétate d'éthyle au bain-marie sulfurique vers 130°, il y a dégagement de vapeur d'eau et la réaction se comporte de la même façon qu'avec les autres pyranols.

Il est probable qu'il y a réaction et formation du composé attendu, mais après refroidissement on aboutit à un liquide épais, visqueux, incristallisable.

CHAPITRE III

Action du thioxanthydrol sur les molécules méthyléniques.

Le remplacement dans le xanthydrol de l'O pyranique par le S, change complètement la nature du noyau qui donnait aux pyranols leurs propriétés particulières.

Il était intéressant de savoir si le thioxanthydrol était susceptible de réagir lui aussi, directement ou non, sur les molécules méthyléniques.

Nous avons pu combiner directement : 1° le thioxanthydrol et les β dicétones en abandonnant leur mélange équimoléculaire à froid ou à chaud soit en milieu acétique, soit en milieu alcoolico-acétique. 2° Le thioxanthydrol et l'acétylacétate d'éthyle par fusion des deux corps en quantité équimoléculaire.

Il y a, comme pour le xanthydrol, élimination d'une molécule d'eau. entre les corps réagissants et formation du dérivé de substitution méthylénique thioxanthylé :

$$S < {C^6H^4 \atop C^6H^4} > CHOH + H - CH < {X \atop Y}$$

$$= H^2O + S < {C^6H^4 \atop C^6H^4} > CH - CH < {X \atop Y}.$$

Ces composés sont d'un type entièrement nouveau.

I. Combinaison du thioxanthydrol et de l'acétylacétone.

Thioxanthylacétylacétone.

$$S < {C^6H^4 \atop C^6H^4} > CH - CH < {CO - CH^3 \atop CO - CH^3}.$$

La combinaison se forme facilement en milieu acétique chaud.

On dissout $2^g,75$ de thioxanthydrol dans 10 cm^3 d'acide acétique. La solution rouge obtenue reçoit 2^g d'acétylacétone. Il y a décoloration et formation de cristaux blancs.

On porte à l'ébullition à reflux pendant 20 minutes. Après refroidissement, la fiole contient une bouillie cristalline formée d'aiguilles.

On essore, lave les cristaux avec un peu d'alcool, et sèche à l'étuve à 100°. On obtient $3^g,20$ de substance brute.

On la fait cristalliser 2 fois dans 10 à 15 fois son poids d'alcool à 96°. Les cristaux, blancs, faiblement jaunâtres, en belles aiguilles, fondent à 163°-165°.

Ils sont solubles dans l'alcool et l'acide acétique chaud et dans le benzène.

Analyse : Substance : $0^g,1960$ CO^2 : $0^g,5249$ H^2O : $0^g,0991$
$0^g,1872$ SO^4H^2 : $0^g,061$

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{16}O^2S$
C :	73,03	72,97
H :	5,61	5,40
S :	10,64	10,81

II. Combinaison du thioxanthydrol et de la benzoylacétone.

Thioxanthylbenzoylacétone.

$$S < \begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix} > CH - CH < \begin{matrix} CO - C^6H^5 \\ CO - CH^3 \end{matrix}$$

La réaction est possible soit en milieu alcoolico-acétique, soit en milieu acétique.

1° En milieu alcoolico-acétique.

La solution de $2^g,5$ de thioxanthydrol dans 25 cm^3 d'alcool reçoit une solution de $1^g,90$ de benzoylacétone dans 7 cm^3 5 d'acide acétique cristallisable. On abandonne à la température ordinaire.

Les premiers cristaux apparaissent 1 heure après. Au bout de 3 heures le contenu de la fiole n'est plus qu'une bouillie cristalline.

On essore 12 heures après : les cristaux lavés à l'alcool, puis à l'eau et séchés à l'étuve à 100° pèsent $2^g,20$.

La solution mère limpide se prend à nouveau en masse en quelque temps : des essorages répétés permettent de récupérer d'assez grandes quantités de la combinaison cherchée. Les rendements sont très élevés, voisins de la théorie.

La thioxanthylbenzoylacétone se présente sous forme de cristaux blancs. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique chaud, très soluble dans le benzène.

Elle fond en tube étroit à 151°-153°.

L'alcool (12 à 15 fois son poids) en permet la purification par cristallisation.

2° En milieu acétique.

On dissout $2^g,50$ de thioxanthydrol dans 10 cm^3 d'acide acétique : à la solution rougeâtre, on ajoute une solution de $1^g,90$ de benzoylacétone dans 10 cm^3 d'acide acétique.

Il y a décoloration : on fait bouillir 20 minutes. Par refroidissement le liquide forme une bouillie cristalline de cristaux en aiguilles ($3^g,2$) qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

La thioxanthylbenzoylacétone est obtenue moins pure que dans la méthode précédente, à froid.

Analyse : Substance : $0^g,1977$ CO^2 : $0^g,5577$ H^2O : $0^g,0941$
Substance : $0^g,1944$ SO^4H^2 : $0^g,0519$

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{23}H^{18}O^2S$
C :	76,93	77,09
H :	5,28	5,02
S :	8,72	8,93

III. Combinaison du thioxanthydrol et de l'acétylacétate d'éthyle.

Thioxanthylacétylacétate d'éthyle.

$$S < \begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix} > CH - CH < \begin{matrix} CO - CH^3 \\ CO^2.C^2H^5 \end{matrix}$$

On mélange dans un tube à essais 3g de thioxanthydrol et 2g d'acétylacétate d'éthyle : on porte au bain sulfurique. Il y a fusion : à 120°-125° des bulles de vapeur d'eau se dégagent. L'eau condensée retombe en grésillant dans le liquide chaud. On élève peu à peu la température à 150°-160°, et maintient cette température 20 minutes. Au bout de ce temps, tout départ de vapeur d'eau a cessé.

On laisse refroidir, ajoute 3 cm³ d'alcool absolu : par agitation le liquide se prend en une bouillie cristalline.

Le produit brut sec est broyé et essoré. Les rendements sont élevés.

Il est dissous dans 20 cm³ du mélange à parties égales d'alcool absolu et d'éther de pétrole d'où il cristallise pur.

Les cristaux blancs, à peine teintés de jaune, sont solubles dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique.

Ils fondent en tube étroit à 114°5-116°.

Analyse : Substance : 0g,2004 CO^2 : 0g,5143 H^2O : 0g,1095
Substance : 0g,2136 SO^4H^2 : 0g,0635

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{19}H^{18}O^3S$
C :	69,99	69,93
H :	6,07	5,52
S :	9,70	9,81

CONCLUSIONS

On sait depuis les recherches de M. Fosse que le xanthydrol :

1° réagit sur l'urée, sur les urées substituées dans un seul groupement — NH^2 et sur les éthers carbamiques en donnant avec élimination d'eau l'uréine xanthylée correspondante ou un éther xanthylcarbamique.

2° réagit également directement sur les molécules méthyléniques (éthers β cétoniques, β dicétones) en fournissant avec élimination d'une molécule d'eau des dérivés méthyléniques du type $O < \begin{smallmatrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{smallmatrix} > CH - CH < \begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix}$ par substitution du radical xanthyle à l'un des H mobiles du composé

$$CH^2 < \begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix}$$

Nous avons montré comment et dans quelle mesure ces réactions sont susceptibles de généralisation ÷.

I. Les homologues supérieurs du xanthydrol (diphénopyranol) alkylés dans le noyau aromatique agissent de la même façon que le xanthydrol.

1° Vis-à-vis des urées, uréthanes.

Il y a perte d'eau entre chaque groupement — NH^2 et l'oxhydryle — OH du xanthydrol alkylé dans le noyau benzénique pour donner une alkylxanthyluréine.

Les groupements — NHR (R représente un radical aryl ou alkyl) au contraire n'entrent pas en réaction.

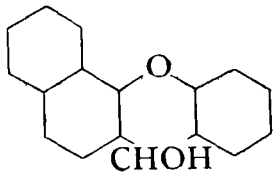
2° Vis-à-vis des molécules méthyléniques (acétylacétate d'éthyle, β dicétones).

Il y a perte d'eau entre l'oxhydryle du xanthydrol

alkylé (dans le noyau benzénique) et un des H mobiles du composé $CH^2 < \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$

Le composé obtenu résulte de la substitution du reste méthylénique $— CH < \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$ à l'oxhydryle du xanthydrol alkylé.

II. Le phénonaphto 3-4-pyranol



se comporte de la même façon que le xanthydrol :

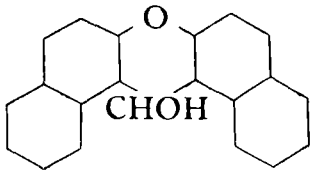
1° vis-à-vis des urées et uréthanes.

Ceci le différencie nettement du dinaphto 1-2, 1'-2' pyranol symétrique étudié par M. Fosse et pour lequel de semblables combinaisons n'ont pas été signalées.

2° Vis-à-vis des β dicétones.

La combinaison du dinaphto 1-2, 1'-2' pyranol avait pu être faite directement avec l'acétylacétate d'éthyle, mais avec les β dicétones l'obtention des combinaisons correspondantes a exigé l'emploi du bromure de dinaphtopyryle et du dérivé sodé des molécules méthyléniques.

Il y a lieu de se demander si la façon de se comporter différente entre le phénonaphto 3-4-pyranol et le dinaphto 1-2, 1'-2' pyranol de M. Fosse



est à rapporter à l'introduction d'un deuxième noyau naphtalénique dans le dinaphtopyranol de M. Fosse

ou au mode d'attache différent du noyau naphtalénique sur le noyau pyranique.

Nous pencherions plus volontiers vers la deuxième hypothèse.

III. Le thioxanthydrol $S < \begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix} > CHOH$ agit de la même façon que le xanthydrol aussi bien sur les urées et uréthanes que sur les molécules méthyléniques.

Le remplacement de l'O du noyau pyranique par du S n'en altère pas par conséquent les propriétés.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

1° Le diamagnétisme.

2° Les polysaccharides complexes des végétaux.

Vu et approuvé :

Lille, le 18 Décembre 1928.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ
DES SCIENCES,

A. MAIGE.

Vu et permis d'imprimer :

Lille, le 20 Décembre 1928.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE
DE LILLE,

CHATELET.

Paris-Lille. — Imp. Taffin-Lefort. — 1-1-29.