



UNIVERSITÉ  
DE GENÈVE

Archive ouverte UNIGE

<https://archive-ouverte.unige.ch>

Thèse

1899

Open Access

This version of the publication is provided by the author(s) and made available in accordance with the copyright holder(s).

---

## Recherches sur le produit de condensation de l'aldéhyde formique et le $\beta$ -naphtol

---

Stüssi, Hans

### How to cite

STÜSSI, Hans. Recherches sur le produit de condensation de l'aldéhyde formique et le  $\beta$ -naphtol. Doctoral Thesis, 1899. doi: [10.13097/archive-ouverte/unige:27348](https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:27348)

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:27348>

Publication DOI: [10.13097/archive-ouverte/unige:27348](https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:27348)

RECHERCHES  
SUR LE  
PRODUIT DE CONDENSATION  
DE  
**L'ALDÉHYDE FORMIQUE**

ET LE  
**β NAPHTOL**

---

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE GENÈVE POUR  
OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR  
**HANS STÜSSI**

CHIMISTE DIPLOMÉ

---

GENÈVE  
IMPRIMERIE F. TAPONNIER  
19, Rue de Carouge, 19  
—  
1899

*La Faculté des Sciences autorise l'impression de  
la présente dissertation, sans exprimer d'opinion sur  
les propositions qui y sont contenues.*

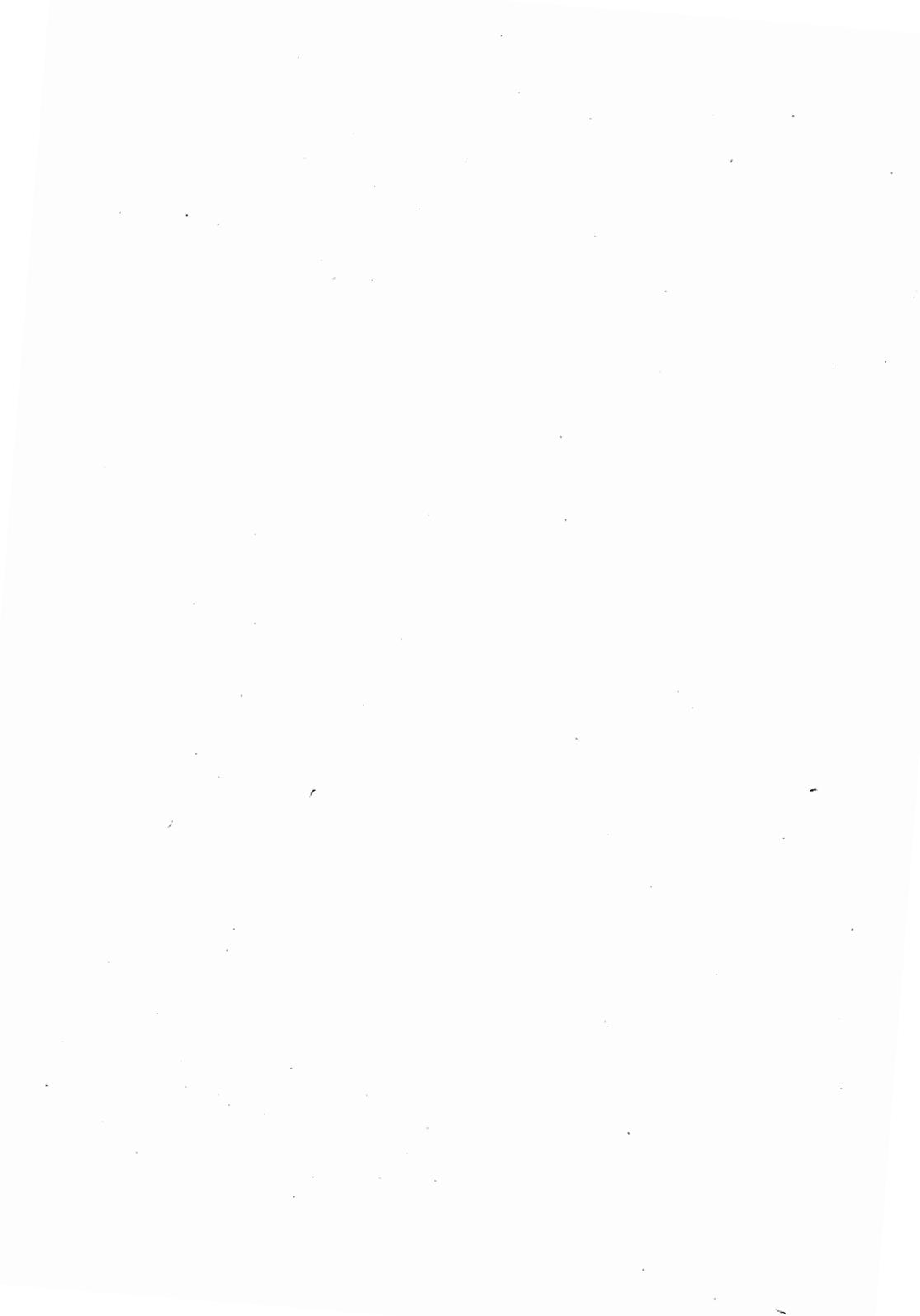
Le Doyen,

**R. Chodat.**

Genève, le 21 Mars 1899.

*A Monsieur Konrad Wirth*  
*à Zurich*

*Témoignage de vive gratitude*



*À Monsieur le Professeur C. Graebe*

*Hommage d'estime et de reconnaissance*

Ce travail a été fait à l'Ecole de Chimie de Genève,  
sous la direction de Monsieur le Professeur Graebe.

Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma  
reconnaissance pour l'intérêt qu'il m'a témoigné et  
pour les utiles conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer pendant la durée de mes études.

**H. Stüssi.**

## INTRODUCTION

---

Le dioxydinaphtylméthane, produit de condensation de l'aldéhyde formique avec le  $\beta$  naphтол a un intérêt théorique particulier, car par son oxydation en solution alcaline il fournit une quinone d'une constitution singulière.

Dans la première partie de ce travail nous avons cherché à déterminer dans le dioxydinaphtylméthane quels atomes d'hydrogène des molécules de  $\beta$  naphтол sont remplacés par le reste aldéhydique. Dans la seconde partie nous parlerons de la quinone en question.

MM. Claus et Trainer, (B 19, 3010), n'ont obtenu en faisant réagir de l'aldéhyde acétique sur le  $\beta$  naphтол qu'un acétal, tandis que dans les mêmes conditions l' $\alpha$  naphтол a fourni un véritable produit de condensation, l' $\alpha$  dioxydinaphtylméthane.

M. Claisen, (A 237, 261 ; B 19, 3316), a fait une étude plus approfondie de la réaction entre les aldéhydes et le  $\beta$  naphтол. A basse température il a obtenu des acétals, à haute température des produits de condensations ou plutôt leurs anhydrides internes.

Par exemple une solution dans l'acide acétique de  $\beta$  naphтол, d'aldéhyde benzoïque et d'un peu d'acide chlor-

hydrique dépose à une basse température l'acétal de la formule  $C_6H_5CH(C_{10}H_7)_2$  qui se transpose à chaud en  $C_6H_5CH(C_{10}H_6OH)_2$ . Mais ce corps n'a pas été isolé, car il perd tout de suite de l'eau en formant l'anhydride interne  $C_6H_5CH(C_{10}H_6)_2O$ , le benzaldinaphtyloxyde. Ces faits et l'observation que les éthers des phénols ne se condensent pas avec les aldéhydes paraissent donc démontrer que c'est d'abord l'hydrogène des groupes hydroxyles qui est attaqué par l'aldéhyde et que le reste aldéhydique ne se lie directement aux noyaux que par transposition. La formation de l'anhydride interne du produit de condensation doit être due à la position ortho du reste aldéhydique vis-à-vis des groupes hydroxyles.

Si l'on emploie pour la condensation de l'aldéhyde formique et du  $\beta$  naphthol, comme MM. Hosaeus (B 25, 3214); Abel (B 25, 3478); Wolff (B 26, 84); Manasse (B 27, 2412) l'ont fait, on obtient le dioxydinaphtylméthane. M. Abel conclut, parce qu'il ne se forme pas l'anhydride interne, que le reste aldéhydique ne se trouve pas en position ortho par rapport aux groupes hydroxyles. Cet anhydride interne par contre a été préparé par Wolff, en faisant réagir de l'oxychlorure de phosphore sur le dioxydinaphtylméthane, ce qui rend donc la position ortho des groupes en question, très probable. Cela a été affirmé dans la suite de notre travail, car cet anhydride interne, qui est donc un dinaphtoxanthène, donne par son oxydation un corps qui est identique avec une dinaphtoxanthone préparé en partant de l'acide ortho  $\beta$  oxy- $\alpha$ -naphthoïque. De plus nous avons prouvé par ce fait que le reste aldéhydique dans le dioxydinaphtylméthane doit se trouver dans la position  $\alpha$  au moins dans l'un des deux noyaux de  $\beta$  naphthol.

Voici le résumé de notre travail.

*Première partie*

1. Préparation du dioxydinaphtylméthane.
2. Le dioxydinaphtylméthane traité par l'acide nitreux donne du nitrosonaphtol.
3. Le dioxydinaphtylméthane est décomposé par la chaleur.
4. Le dioxydinaphtylméthane réduit avec de la poudre de zinc donne de la naphtaline.
5. Le diacetyldioxydinaphtylméthane résiste aux oxydants.
6. Préparation du dinaphtoxanthène et de son picrate.
7. Le dinaphtoxanthène donne par oxydation un corps de la formule  $[\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2\text{O}]_2$  et de la dinaphtoxanthone. Picrate.
8. Préparation de la dinaphtoxanthone en partant de l'acide oxynaphtoïque et du  $\beta$  naphtol.
9. Préparation d'une dinaphtoxanthone en partant de l'acide oxynaphtoïque et de l' $\alpha$  naphtol. Picrate.

*Seconde partie*

1. Préparation du dicétodinaphtylméthane.
2. Préparation d'une hydrazone.
3. Préparation d'un dioxime.
4. Une molécule d'o-phénylènediamine se combine avec deux molécules de dicétodinaphtylméthane.

## PREMIÈRE PARTIE

---

### Préparation du dioxydinaphtylméthane

Des indications exactes sur la préparation du dioxydinaphtylméthane ont été données par MM. Abel, Wolff et Manasse. Toutes les trois méthodes sont simples, les rendements presque quantitatifs et les produits obtenus assez purs.

*Abel, B 25, 3478.* 10 gr. de  $\beta$  naphтол sont dissous dans 250 cm<sup>3</sup> d'acide acétique de 50 % en chauffant légèrement. On ajoute à cette solution 6 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique fumant et 3 gr. d'aldéhyde formique d'environ 40 %. Tout le contenu du ballon se solidifie bientôt. Après refroidissement on filtre et lave à l'eau le résidu. Des eaux-mères on peut encore précipiter une petite quantité de dioxydinaphtylméthane. 10 gr. de  $\beta$  naphтол donnent 10,1 gr. de produit de condensation.

*Wolff, B 26, 84.* 10 gr. de  $\beta$  naphтол et 55 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique dilué (5 : 1) sont dissous avec de l'alcool. A cette solution on ajoute 3 gr. d'aldéhyde formique à 40 % environ. Après plusieurs jours, une grande partie du dioxydinaphtylméthane a cristallisé. Le reste est précipité des eaux-mères par de l'eau. 10 gr. de  $\beta$  naphтол donnent 9,9 gr. de dioxydinaphtylméthane.

*Manasse, B 27, 2412.* 10 gr. de  $\beta$  naphтол et 2,8 gr. de soude caustique sont dissous dans 250 cm<sup>3</sup> d'eau.

On ajoute à cette solution 3 gr. d'aldéhyde formique à 40 % environ et laisse reposer pendant la nuit. Le lendemain la solution est précipitée par de l'acide chlorhydrique. 40 gr. de  $\beta$  naphтол donnent 10,2 gr. de dioxydinaphtylméthane.

### **Action de l'acide nitreux sur le dioxydinaphtylméthane**

M. Abel (B 25, 3482) décrit la préparation d'un dinitrosodioxydinaphtylméthane. En répétant cette expérience je n'ai obtenu que l' $\alpha$  nitroso  $\beta$  naphтол. Comme les points de fusion de ces deux corps, qui fondent en se décomposant, ne diffèrent que de 3° et comme M. Abel dit lui-même que les propriétés sont très semblables, il est fort probable que son soi-disant dinitrosodioxydinaphtylméthane n'était que du nitrosonaphтол. Ce n'est que l'analyse qui lui a donné les chiffres pour un dinitrosodioxydinaphtylméthane, mais l'analyse ne peut pas être décisive dans ce cas, comme nous le verrons plus loin.

*Préparation.* 8 gr. de dioxydinaphtylméthane et 8 de chlorure de zinc, sont dissous à chaud dans 50 gr. d'alcool. On ajoute à cette solution chaude 5 gr. de nitrite de soude dissous dans très peu d'eau. Le tout est chauffé encore pendant un quart d'heure au réfrigérant ascendant. Il y a dégagement de NO, qui se colore en rouge-brun dans la partie ouverte du réfrigérant. Après avoir laissé refroidir pendant la nuit, on filtre le précipité rouge-brun, et on le lave un peu à l'alcool. Les eaux-mères renferment à côté de corps résineux, du dioxydinaphtylméthane non transformé. La

partie insoluble dans l'alcool est chauffée légèrement avec de la soude caustique à 10 %. Le précipité rouge-brun devient alors vert. On le filtre, le suspend dans de l'eau et verse le mélange dans de l'acide chlorhydrique dilué. Le corps jaune, qui prend naissance est filtré et lavé. Puis on l'extrait avec du carbonate de sodium dilué, en chauffant légèrement. Le résidu ne renferme pas d'azote. La solution est acidulée par de l'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité jaune que l'on cristallise dans l'alcool, dans lequel il est difficilement soluble à froid. De cette manière j'ai obtenu 1 gr. de prismes rouges-bruns au point de fusion de 109° cor (décomposition), qui est celui de l' $\alpha$  nitroso  $\beta$  naphtol. Pour l'analyser, le corps a été recristallisé. Le point de fusion n'est plus monté.

*Analyses*

I. 0,1830 gr. de substance donnent 0,0696 gr. de H<sub>2</sub>O et 0,4694 gr. de CO<sub>2</sub>.

II. 0,1698 gr. de substance donnent 0,0665 gr. d'eau et 0,4347 gr. de CO<sub>2</sub>.

III. 0,1766 gr. de substance donnent 0,0642 gr. de H<sub>2</sub>O et 0,4516 gr. de CO<sub>2</sub>.

	<i>Trouvé :</i>			<i>Calculé pour</i>	
	I	II	III	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> OHNO	CH <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> OHNO) <sub>2</sub>
C %	69,95	69,82	69,73	69,36	70,39
H %	4,22	4,35	4,04	4,05	3,91

J'ai donc toujours trouvé trop de carbone, par rapport à la formule du nitrosonaphtol, quoique j'aie employé une spirale de cuivre réduit et brûlé seule

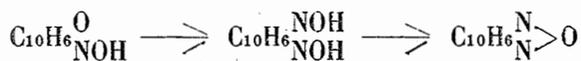
ment à la fin avec de l'oxygène. Cependant Stenhouse et Groves (A 189, 150) sont arrivés à des résultats semblables en faisant l'analyse du nitrosonaphtol. Ils ont trouvé

C %	69,47	69,68
H %	4,16	4,22

Puisque l'analyse ne pouvait pas être décisive, les deux expériences suivantes ont dû être faites, pour prouver l'identité de notre corps nitrosé avec le nitrosonaphtol.

*Action de l'hydroxylamine sur le corps nitrosé*

Le nitrosonaphtol qui peut être considéré comme la monoxime de la  $\beta$  naphtoquinone donne avec l'hydroxylamine un dioxime et son anhydride (B 23, 2816, B 17, 2066).



Le corps nitrosé, préparé de la manière décrite plus haut, est dissous dans de la soude caustique diluée. A cela on ajoute à la température ordinaire une solution fortement alcaline d'hydroxylamine en excès. La solution qui était au commencement verte, devient bientôt jaune et a l'odeur du nitrobenzène. Après une demi-heure on précipite par l'acide chlorhydrique un corps jaune, cristallin, ayant le point de fusion de 147° cor. environ, qui est celui du dioxime de la  $\beta$  naphtoquinone.

Ce précipité est dissous de nouveau dans de la soude caustique diluée et chauffé à l'ébullition. Avec les

vapeurs d'eau il passe un corps blanc, qui sent fortement le nitrobenzène et qui fond à 78°. C'est le point de fusion de l'anhydride du dioxime de la  $\beta$  naphthoquinone.

En faisant la même expérience avec du nitrosonaphtol, on est arrivé au même résultat.

*Action de l'acide nitrique sur le corps nitrosé*

Le nitrosonaphtol fournit par son oxydation avec de l'acide nitrique du nitronaphtol (A 189, 151 ; A 211, 48).

Une partie du corps nitrosé est suspendue dans dix parties d'eau et à ce mélange on ajoute un même volume d'acide nitrique à 40 %. Le tout est laissé reposer pendant une heure ; on filtre, on lave le résidu et extrait celui-ci avec de la soude caustique à 0,6 %. La solution filtrée est précipitée par l'acide acétique. Le corps jaune qui se dépose est filtré, lavé et cristallisé dans l'alcool. Il se forme des cristaux rouge-brun, qui ressemblent beaucoup à ceux du nitrosonaphtol et qui fondent à 102°.

Une expérience faite avec du nitrosonaphtol préparé directement du  $\beta$  naphthol a donné le même résultat.

Tout cela prouve qu'il se forme du nitrosonaphtol par l'action de l'acide nitreux sur le dioxydinaphtylméthane dans les conditions indiquées plus haut.

Aussi, une tentative de préparer un dérivé mononitrosé n'a donné que du nitrosonaphtol.

6 gr. de dioxydinaphtylméthane et 3 gr. de chlorure de zinc sont dissous à chaud dans 50 gr. d'alcool. A cette solution on ajoute une solution aqueuse, concentrée de 1,6 gr. de nitrite de sodium (théoriquement

1,4 gr.) et on laisse refroidir pendant la nuit. Le précipité rouge-brun est ensuite filtré et traité par la soude caustique à 10 %. Le résidu est formé d'un corps vert, qui est décomposé par l'acide chlorhydrique et dissous de nouveau dans une solution étendue de carbonate de sodium. On précipite de nouveau la solution filtrée par de l'acide chlorhydrique et on cristallise le précipité jaune dans l'alcool. Il se forme des prismes rouge-brun au point de fusion de 109° cor, donc celui du nitrosonaphtol.

Des eaux-mères alcooliques et de la solution de soude caustique on peut régénérer 4,8 gr. de dioxydinaphtylméthane.

#### **Action de la chaleur sur le dioxydinaphtylméthane**

Le dioxydinaphtylméthane est chauffé pendant une heure et demie à 190°-200°. La masse fondue, d'une couleur très foncée, renferme du dioxydinaphtylméthane non transformé, de petites quantités de dinaphtoxanthène et encore d'autres produits qui n'ont pas été étudiés.

Le dioxydinaphtylméthane ne distille qu'en partie en laissant un résidu de charbon. Il passe du  $\beta$  naphtol qui renferme de petites quantités de dinaphtoxanthène.

#### **Distillation du dioxydinaphtylméthane avec la poudre de zinc**

Cette expérience a été faite dans l'espérance d'arriver à un dinaphtylméthane qui aurait dû donner des renseignements sur la position du reste aldéhydique.

1 gr. de dioxydinaphtylméthane est bien mélangé dans le mortier avec 20 gr. de poudre de zinc. Le tout est mis dans un tube de Bohême fermé à l'une de ses extrémités. Sur le mélange on verse encore un peu de poudre de zinc. On chauffe dans un fourneau à combustion au rouge sombre. Il distille de la naphthaline.

Il paraît donc que cette réaction ne se prête pas à la détermination de la position du groupe  $\text{CH}_2$  dans le dioxydinaphtylméthane.

### Oxydation du diacétyldioxydinaphtylméthane

Cette réaction ne peut pas non plus nous donner des renseignements sur la position du reste aldéhydique; car le dérivé acétylé du dioxydinaphtylméthane est très résistant vis-à-vis des oxydants.

Le diacétyldioxydinaphtylméthane se forme facilement en chauffant pendant une heure et demie une partie de dioxydinaphtylméthane avec trois parties d'anhydride acétique.

3 gr. de dérivé acétylé, 30 gr. d'acide acétique et 3 gr. de bichromate de sodium (correspondant à environ 4 atomes d'oxygène actif), sont chauffés ensemble pendant deux heures. Après refroidissement on filtre. Il reste 2,7 gr. du produit de départ sur le filtre.

3 gr. de dérivé acétylé, 15 gr. d'acide acétique et 2,5 gr. de  $\text{CrO}_3$  sont chauffés ensemble pendant une heure: 2,8 gr. de produit de départ ont été régénérés.

L'oxydation du dinaphtoxanthène a donné de meilleures indications sur la position du groupe aldéhydique.

### Préparation du dinaphtoxanthène

Le dinaphtoxanthène a été préparé d'après les indications de Wolff (B 26, 84), en faisant réagir de l'oxychlorure de phosphore sur le dioxydinaphtylméthane dans du toluène.

Les essais faits pour préparer ce corps sans l'oxychlorure de phosphore n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

En chauffant le dioxydinaphtylméthane seul il ne se forme que de petites quantités de dinaphtoxanthène, comme nous avons vu plus haut.

En chauffant le dioxydinaphtylméthane avec le chlorhydrate d'aniline à 170° on n'obtient que de petites quantités de dinaphtoxanthène à côté de beaucoup de naphthol.

En laissant pendant une heure une solution d'une partie de dioxydinaphtylméthane dans quatre parties de nitrobenzène à l'état d'ébullition, il ne se forme pas de xanthène en quantité appréciable.

### Picrate du dinaphtoxanthène

Une molécule du dinaphtoxanthène dont je viens d'indiquer la préparation est dissoute avec deux molécules d'acide picrique dans du benzène bouillant. Par refroidissement il se dépose des paillettes ou des aiguilles orange qui fondent à 180° environ en se décomposant. Ce picrate est difficilement soluble dans le benzène et chloroforme à froid. Si on le chauffe avec de l'alcool à 95 % il se décompose.

*Analyse* : 0,4410 gr. de picrate donnent 0,2956 gr. de picrate d'ammonium.

<i>Trouvé :</i>	<i>Calculé pour</i>
	$\text{CH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$
Acide picrique % 62,40	61,89

Si l'on chauffe une molécule de dinaphtoxanthène avec une molécule d'acide picrique dissoutes dans du chloroforme chaud, il se forme encore le même picrate que précédemment. Dans les eaux-mères on a pu constater du dinaphtoxanthène libre.

*Analyse :* 0,4320 gr. de picrate donnent 0,2888 gr. de picrate d'ammonium. *Trouvé :* 62,23 % d'acide picrique.

### Oxydation du dinaphtoxanthène

Nous avons essayé de réaliser la réaction suivante :



A.) 5 gr. de dinaphtoxanthène, 50 gr. d'acide acétique glacial, 1,3 gr. de bichromate de sodium sont chauffés au bain-marie en augmentant peu à peu la température et en agitant souvent.

Un dégagement gazeux, probablement d'acide carbonique, commence bientôt. Il a été évité autant que possible, en enlevant le ballon du bain-marie. Peu à peu celui-ci est porté à l'ébullition. Après quatre heures on laisse refroidir et on filtre la solution verte. Sur le filtre restent 3,8 gr. de dinaphtoxanthène non attaqués, comme le point de fusion et la combinaison avec l'acide picrique le prouvent.

B.) 5 gr. de dinaphtoxanthène, 50 gr. d'acide acétique glacial, 2,5 gr. de bichromate de sodium sont chauffés

au bain-marie en évitant autant que possible le dégagement gazeux. La température monte peu à peu jusqu'à celle de l'ébullition de l'eau. Après quatre heures on laisse refroidir et on filtre. Le résidu est lavé d'abord avec de l'acide acétique, puis avec de l'alcool. Il pèse 3,5 gr. et fond de 200° à 240°. On traite par l'acide acétique cette substance formée en grande partie de dinaphtoxanthène qui s'y dissout. Le résidu (0,5 gr.) fond au-dessus de 250°. Il est cristallisé dans beaucoup de benzène où il est assez difficilement soluble. Ces cristaux microscopiques sont presque incolores. Ils fondent au-dessus de 300° en se décomposant.

Voici les chiffres des analyses :

I. 0,1491 gr. de substance donnent 0,0630 gr. de H<sub>2</sub>O. et 0,4865 gr. de CO<sub>2</sub>.

II. 0,1266 gr. de substance donnent 0,0556 gr. de H<sub>2</sub>O et 0,4168 gr. de CO<sub>2</sub>.

	Trouvé :		Calculé pour [CH(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub>
	I	II	
C %	88,99	89,79	89,68
H %	4,69	4,88	4,62

Nous avons donc un corps analogue à ceux qu'on a obtenus par oxydation du fluorène et du chrysofluorène.

C.) 5 gr. de dinaphtoxanthène, 50 gr. d'acide acétique glacial, 5 gr. de bichromate de sodium sont chauffés en agitant souvent et en évitant autant que possible le dégagement gazeux. L'eau dans le bain-marie est portée peu à peu à l'ébullition. Après un certain temps il s'est formé une solution d'une coloration rouge foncé. En continuant à chauffer, un corps cristallisé commence

à se déposer. On laisse refroidir au bout de quatre heures, puis on filtre et lave les cristaux d'abord avec de l'acide acétique, puis avec de l'alcool.

Les eaux-mères donnent avec de l'eau un précipité, qui est composé de plusieurs corps. Il y a une substance qui fond à 100° environ, une autre fondant à 250° environ. La première est facilement soluble dans le benzène froid, la seconde difficilement. L'étude de ces combinaisons n'a pas été poussée plus loin.

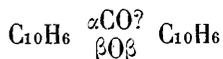
La partie qui a cristallisé de l'acide acétique (3,8 gr.) fond à 184°-194° environ. Ces cristaux traités par le benzène s'y dissolvent presque complètement. Comme résidu on a de très petites quantités d'un corps fondant à une haute température. De la solution du benzène cristallisent des aiguilles incolores, dont le point de fusion reste constant à 195° cor. Elles sont difficilement solubles dans l'alcool, plus facilement dans l'acide acétique et le benzène bouillants. La solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune et possède une belle fluorescence verte. Ces propriétés et l'analyse suivante démontrent que ce corps est une dinaphtoxanthone.

*Analyse* : 0,1694 gr. de substance donnent 0,0624 gr. de H<sub>2</sub>O et 0,5294 gr. de CO<sub>2</sub>.

	<i>Trouvé</i> :	Calculé pour CO(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> O
C %	85,23	85,14
H %	4,09	4,05

Cette dinaphtoxanthone est identique à celle qui a été préparée par Kostanecki (B 25, 1641, voir aussi B 19,

2267) en partant de l'acide ortho  $\beta$  oxy- $\alpha$ -naphtoïque (point de fusion 157°) et a la formule



**Picrate de la dinaphtoxanthone**

Une molécule de la dinaphtoxanthone du point de fusion 195° et deux molécules d'acide picrique sont dissoutes dans du benzène bouillant. Il se dépose par refroidissement de larges aiguilles jaunes du point de fusion de 191° cor.

*Analyse* : 0,1500 gr. de picrate donnent 0,0712 gr. de picrate d'ammonium.

<i>Trouvé</i> :	<i>Calculé pour</i>
Acide picrique % 44,19	$\text{CO}(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{NO}_2)_3$ 43,62

Pour déterminer l'identité de la dinaphtoxanthone obtenue par oxydation avec celle préparée en partant de l'acide oxynaphtoïque, il était nécessaire de répéter cette dernière préparation.

La constitution de l'acide oxynaphtoïque du point de fusion 157°,

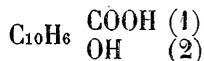


a été prouvée par Rabe (B 22, 392) de la manière suivante :

Cet acide oxynaphtoïque (1 molécule), qui est préparé en partant du  $\beta$  naphtol donne avec trois molécules de pentachlorure de phosphore un dérivé chloré qui se décompose par l'humidité de l'air et fournit

alors un acide  $\beta$  chlornaphtoïque. Celui-ci traité par l'amalgame de sodium donne l'acide  $\alpha$  naphtoïque. Donc le groupe carboxyle de l'acide oxynaphtoïque se trouve en position  $\alpha$ . Le groupe hydroxyle est en  $\beta$  d'après la préparation. La position ortho des groupes carboxyle et hydroxyle résulte de l'expérience de Kauffmann (B 16, 686) qui a obtenu de l'aldéhyde de cet acide une naphthocoumarine. La propriété de cet acide de fournir une xanthone est encore une preuve en faveur de la position ortho.

L'acide oxynaphtoïque ne peut posséder d'après tout ce qui précède que la formule



#### **Préparation de la dinaphtoxanthone en partant de l'acide oxynaphtoïque et du $\beta$ naphtol**

En premier lieu nous avons essayé de préparer la dinaphtoxanthone d'après la réaction indiquée par Perkin, comme Kostanecki l'a fait.

Une partie d'acide oxynaphtoïque au point de fusion de  $157^\circ$  est chauffée une fois avec  $\frac{3}{4}$  de partie, une seconde fois avec une partie et demie d'anhydride acétique dans une cornue, au réfrigérant ascendant, pendant sept heures et puis le tout est distillé.

Il passe d'abord un liquide qui donne avec l'eau un précipité blanc, puis un produit de distillation qui devient facilement solide. Celui-ci et le précipité blanc sont traités par de la soude caustique diluée. Le résidu très petit est de la xanthone. Ce faible rendement est

dû peut-être à l'instabilité de l'acide oxynaphtoïque qui perd déjà à 130° de l'acide carbonique.

Nous avons donc eu recours à la méthode de Seifert, laquelle nous a donné en réalité de meilleurs rendements. D'après ce procédé, on distille l'éther d'un acide ortho oxycarbonique, dans notre cas tout spécialement, l'éther de l'acide oxynaphtoïque avec le  $\beta$  naphthol.

Pour préparer cet éther on chauffe 9,4 gr. d'acide oxynaphtoïque au point de fusion de 157°, 7,2 gr. de  $\beta$  naphthol, 50 gr. de benzène et 2,3 gr. de trichlorure de phosphore au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant pendant trois heures environ. Il y a dégagement d'acide chlorhydrique et tout entre en solution, sauf l'acide du phosphore qui se forme. On filtre et distille complètement le benzène de la solution au bain-marie. Le résidu est trituré avec une solution de carbonate de sodium diluée, pour enlever l'acide oxynaphtoïque non transformé. On filtre, lave avec de l'eau jusqu'à la réaction neutre et sèche sur le bain-marie. Ainsi j'ai obtenu 12,6 gr. de naphthoate brut.

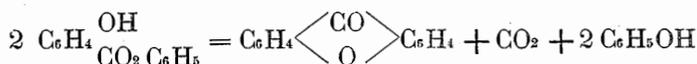
Ce naphthoate est introduit dans une petite cornue et chauffé lentement. Un dégagement d'acide carbonique a lieu et il distille peu à peu du naphthol. Après quatre heures la moitié du contenu de la cornue a passé. Le reste est distillé rapidement. De petites quantités de charbon restent dans la cornue. Les produits de distillation sont traités par la soude caustique. La partie qui a passé la première s'y dissout presque entièrement, la seconde laisse un corps faiblement coloré en jaune. Ce résidu est chauffé avec un peu d'alcool, dans lequel il est peu soluble. Il reste de cette manière 3 gr.

de dinaphtoxanthone brute qui fond à 189° cor environ. On obtient par cristallisation dans le benzène des aiguilles incolores au point de fusion de 195° cor. Celui-ci ne monte plus en recristallisant. Si l'on dissout cette dinaphtoxanthone avec de l'acide picrique dans du benzène bouillant, on obtient par refroidissement de larges aiguilles jaunes, fondant à 191° cor.

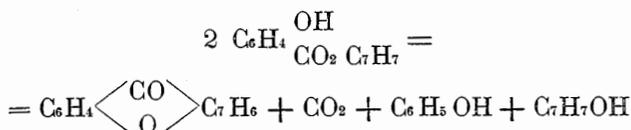
Cette dinaphtoxanthone est donc bien identique avec celle obtenue par oxydation du dinaphtoxanthène.

Le mécanisme de la réaction que nous venons de faire n'est pas encore tout à fait élucidé. Voici ce que nous savons :

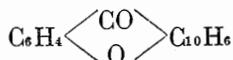
Seifert a prouvé par les quantités de xanthone obtenues, que la réaction a lieu de la manière suivante :



Graebe et Feer (A 254, 281 et B 19, 2610) ont montré de plus que le reste du phénol se retrouve dans la xanthone, car

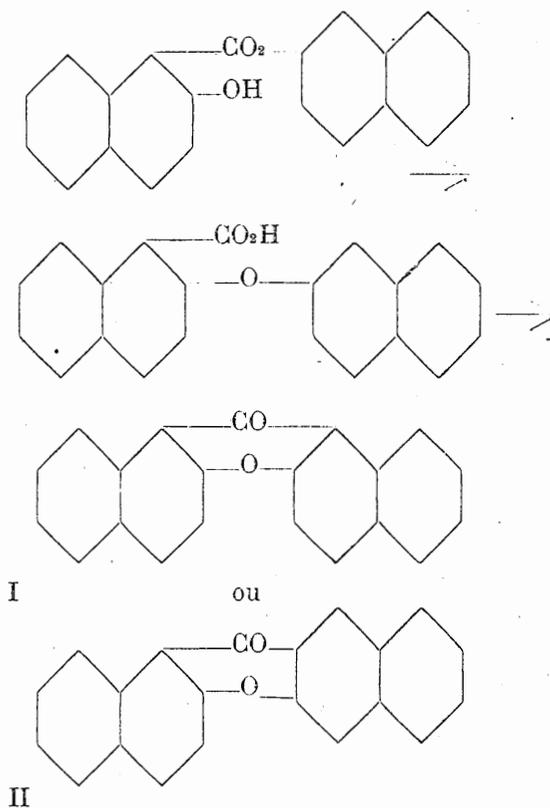


D'une manière analogue comme dans le cas du salicylate de crésyle la réaction a lieu avec les salicylates de  $\beta$  et d' $\alpha$  naphthyle. Dans ce cas il se forme des xanthonnes de la formule

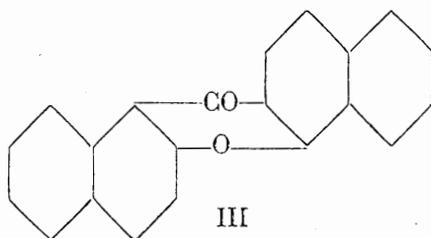


M. le Professeur Graebe explique la réaction par le mécanisme suivant : Le salicylate de crésyle se transpose d'abord en acide crésylsalicylique, lequel perd à cette haute température, tout de suite une molécule d'eau en formant de la xanthone. L'eau mise en liberté saponifie une seconde molécule d'éther, ce qui donne de l'acide salicylique qui perd à cette température de l'acide carbonique.

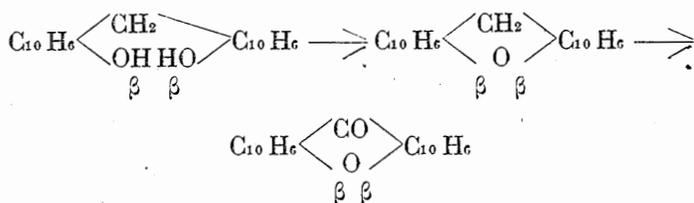
En vertu de ce que nous venons de voir, nous arrivons aux formules suivantes :



Si l'on ne veut pas admettre cette transposition on arrive à la formule II et à la formule suivante :



Ces trois formules représentent tous les cas théoriquement possibles. Or, la formule III ne peut pas correspondre à la dinaphthoxanthone du point de fusion de 195°, car ce corps a été obtenu par oxydation d'un dinaphthoxanthène, préparé du produit de condensation de deux molécules de  $\beta$  naphтол et d'une molécule d'aldéhyde formique.



L'atome d'oxygène lié directement aux noyaux se trouve en position  $\beta$  des deux côtés, ce qui n'est pas exprimé par la formule III. Il reste donc les formules I et II. La formule I est la plus vraisemblable, parce qu'il est très probable que par la condensation de l'aldéhyde formique avec le  $\beta$  naphтол le reste aldéhydique

entre dans les deux noyaux dans la même position. Comme ce reste a dans l'un des deux noyaux la position  $\alpha$ , il doit l'avoir aussi dans l'autre.

### **Préparation d'une dinaphtoxanthone en partant de l'acide oxynaphtoïque et de l' $\alpha$ naphtol**

Nous avons d'abord essayé de préparer l'éther de l'acide oxynaphtoïque au point de fusion de  $157^{\circ}$  et de l' $\alpha$  naphtol à l'aide d'oxychlorure de phosphore d'après la méthode indiquée pour le salol par M. Seifert. Au lieu d'employer l'acide oxynaphtoïque libre on s'est servi du sel de sodium. Le sodium doit neutraliser l'acide métaphosphorique qui formerait facilement des éthers.

On chauffe 7,2 gr. d' $\alpha$  naphtol, 10 gr. de sel sodique de l'acide oxynaphtoïque du point de fusion de  $157^{\circ}$  et et 2,6 gr. d'oxychlorure de phosphore au réfrigérant ascendant à  $120^{\circ}$ - $130^{\circ}$  pendant une heure et demie. Il se dégage un peu d'acide chlorhydrique. Après refroidissement la masse est triturée avec une solution diluée de carbonate de sodium. On filtre le mélange et lave le résidu avec de l'eau jusqu'à la réaction neutre. Le naphtoate brut reste sur le filtre. Il est séché et puis distillé lentement pendant trois heures. Au bout de ce temps la moitié du contenu de la cornue a passé. Le reste est distillé rapidement. Ce second produit de distillation est en partie résineux. En traitant tout ce qui a passé avec de la soude caustique, il est resté une résine, de laquelle je n'ai pas pu retirer une xanthone.

Ce mauvais résultat est peut-être dû à l'instabilité de

l'acide oxynaphtoïque, qui perd facilement de l'acide carbonique à une température élevée.

Nous avons eu de meilleurs résultats en employant du trichlorure de phosphore comme matière déshydratante. Il faut éviter de prendre plus d'un tiers de molécule de trichlorure de phosphore pour une molécule d'acide oxynaphtoïque.

On chauffe 9,4 gr. d'acide oxynaphtoïque au point de fusion de 157°, 7,2 gr. d' $\alpha$  naphtol, 100 gr. de benzène et 2,3 gr. de trichlorure de phosphore au réfrigérant ascendant pendant trois heures, jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique ait cessé. Tout entre en solution sauf l'acide du phosphore qui se forme. On filtre et chasse entièrement le benzène sur le bain-marie. En laissant reposer pendant la nuit, le résidu visqueux devient solide. Il est trituré avec une solution diluée de carbonate de sodium ; puis on filtre le mélange, lave avec l'eau ce qui reste dans l'entonnoir et sèche l'éther brut ainsi obtenu.

Cet éther est introduit dans une petite cornue et chauffé lentement. Un dégagement d'acide carbonique a lieu et il distille du naphtol. Après trois heures, la moitié du contenu de la cornue a passé ; le reste est distillé rapidement. Les deux produits de distillation sont triturés avec de la soude caustique, dans laquelle le premier se dissout presque complètement. Ce qui est resté d'insoluble est extrait avec un peu d'alcool. De cette manière 1,3 gr. d'un corps fondant à 180°-230° environ sont restés comme résidu. Par cristallisation dans de l'acide acétique le point de fusion monte à 240° cor. Les cristaux sont des paillettes rhomboédriques, légèrement brunâtres, qui sont difficilement solubles

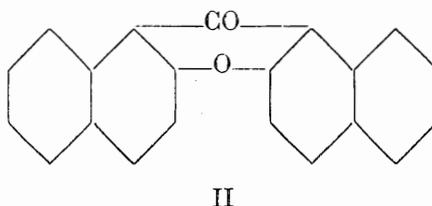
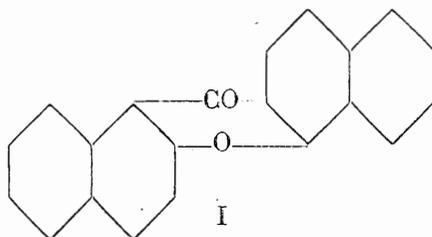
dans l'alcool, assez difficilement dans l'acide acétique, surtout à froid. La solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune et offre une belle fluorescence verte.

Toutes ces propriétés et l'analyse démontrent que c'est une dinaphtoxanthone.

*Analyse* : 0,1316 gr. de substance donnent 0,0494 gr. de H<sub>2</sub>O et 0,4110 gr. de CO<sub>2</sub>.

	<i>Trouvé :</i>	<i>Calculé pour</i> CO(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> O
C %	85,17	85,14
H %	4,18	4,05

Voici les formules théoriquement possibles pour cette dinaphtoxanthone.



Or, comme la dinaphtoxanthone au point de fusion de 195° cor a probablement la formule II, il ne reste pour la dinaphtoxanthone au point de fusion de 240° cor que la formule I comme probable.

Picrate de la dinaphtoxanthone

Une partie de dinaphtoxanthone au point de fusion de 240° cor et deux parties d'acide picrique sont dissoutes dans du chloroforme bouillant. Il se dépose par refroidissement des aiguilles jaunes qui ont le point de fusion de 169° cor.

*Analyse* : 0,3960 gr. de picrate donnent 0,2584 gr. de picrate d'ammonium.

<i>Trouvé :</i>	<i>Calculé pour</i>
	$\text{CO}(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{NO}_2)_3$
Acide picrique % 60,74	60,74

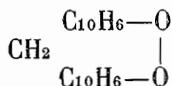
---

## SECONDE PARTIE

### Recherches sur la dicétodinaphtylméthane

Le dicétodinaphtylméthane a été préparé par M. Abel (B 25, 3482) en ajoutant à la solution de dioxydinaphtylméthane dans de la soude caustique une solution aqueuse de chlore ou de brome ou de iode. Il a toutes les propriétés d'une quinone. Il se combine avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine. L'hydrogène naissant le réduit en dioxydinaphtylméthane. Il est insoluble dans la soude caustique.

M. Abel lui donne la formule



#### Préparation du dicétodinaphtylméthane

10 gr. de dioxydinaphtylméthane et 10 gr. de soude caustique sont dissous dans 250 cm<sup>3</sup> d'eau. A cette solution on ajoute à la température ordinaire 6,5 gr. de brome sous forme d'eau de brome (5,3 gr. de brome correspondant à deux atomes de brome pour une molécule de

dioxydinaphtylméthane). Le dicétodinaphtylméthane se précipite tout de suite. Ce corps jaune est filtré et lavé avec de l'eau. Nous avons obtenu ainsi 9,4 gr. de dicétodinaphtylméthane. Le point de fusion du produit cristallisé dans l'alcool reste constant à 173° cor.

Un essai fait pour remplacer le brome par le ferri-cyanure de potasse a aussi donné un précipité jaune, mais il était difficile d'en retirer du dicétodinaphtylméthane.

*Analyse* : 0,2069 gr. de substance donnent 0,0891 gr. de H<sub>2</sub>O et 0,6390 gr. de CO<sub>2</sub>.

	<i>Trouvé :</i>	<i>Calculé pour</i> CH <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>2</sub>
C %	84,23	84,56
H %	4,78	4,70

### Hydrazone

5 gr. de dicétodinaphtylméthane, 2,5 gr. de phénylhydrazine et 25 cm<sup>3</sup> d'alcool sont chauffés au réfrigérant ascendant pendant deux heures et demie et tout entre en solution. En laissant refroidir il se dépose un corps cristallisé jaune, qui est filtré et lavé avec de l'alcool. Il reste sur le filtre 2,7 gr. d'aiguilles jaunes fondant à 161° cor. Elles sont facilement solubles dans l'alcool, le benzène, l'éther, difficilement solubles dans la ligroïne.

La solution alcoolique des eaux-mères est versée dans de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité jaune, qui est filtré et lavé jusqu'à la réaction neutre. Séché à l'air il fond à environ

100° et pèse 3,8 gr. Si on le laisse quelques jours à l'air le point de fusion monte. Mais nous n'avons pas réussi en le chauffant à 110°-115° à le transformer dans le corps fondant à 161°.

*Analyse* : 0,1946 gr de substance fondant à 161° cor-  
donnent 0,0933 gr. de H<sub>2</sub>O et 0,5936 gr. de CO<sub>2</sub>.

0,2854 gr. de la même substance donnent 17,4 cm<sup>3</sup>  
d'azote à 13° et 738<sup>mm</sup>.

	<i>Trouvé :</i>	<i>Calculé pour</i>
		CH <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> NNHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
C %	83,19	83,51
H %	5,32	5,16
N %	6,98	7,22

0,2151 gr. de la substance fondant à environ 100° et  
séchée sur de l'acide sulfurique jusqu'à ce que le poids  
reste à peu près constant, donnent 0,1032 gr. de H<sub>2</sub>O  
et 0,6389 gr. de CO<sub>2</sub>.

0,1575 gr. de la même substance donnent 10,2 cm<sup>3</sup>  
d'azote à 20° et 736<sup>mm</sup>.

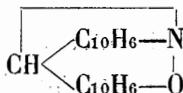
	<i>Trouvé :</i>	<i>Calculé pour</i>
		CH <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>2</sub> . C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHNH <sub>2</sub>
C %	81,00	79,80
H %	5,33	5,41
N %	7,17	6,89

Le produit d'addition du dicétodinaphtylméthane  
avec la phénylhydrazine est donc assez stable.

### Oxime

M. Abel a obtenu, en chauffant une molécule de  
dicétodinaphtylméthane avec deux molécules de chlor-

hydrate d'hydroxylamine et un peu d'acide chlorhydrique en solution alcoolique, l'anhydride d'un monoxime auquel il a donné la formule



On arrive au même corps en chauffant le dicétodinaptylméthane en solution alcoolique avec le chlorhydrate de l'hydroxylamine, sans y ajouter de l'acide chlorhydrique libre.

L'anhydride de l'oxime ne se forme plus, si l'on neutralise l'acide chlorhydrique du chlorhydrate de l'hydroxylamine, comme le montrent les expériences suivantes :

5 gr. de dicétodinaptylméthane (1 molécule), 2,3 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine (2 molécules) dissous dans très peu d'eau, 25 gr. d'alcool et 4,7 gr. de carbonate de sodium à l'état solide sont chauffés au réfrigérant ascendant pendant deux heures et demie.

Un dégagement d'acide carbonique a lieu et presque tout entre en solution. On filtre après refroidissement et verse la solution dans de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité brunâtre, qui est filtré et lavé jusqu'à la réaction neutre.

Voici son analyse :

0,1843 gr. de substance donnent 0,0749 gr. de H<sub>2</sub>O et 0,5211 gr. de CO<sub>2</sub>.

0,2306 gr. de substance donnent 13,0 cm<sup>3</sup> d'azote à 22° et 739<sup>mm</sup>.

	<i>Trouvé :</i>	<i>Calculé pour</i>
		$\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O} \\ \text{C}_{10}\text{H}_6\text{NOH} \end{matrix}$
C %	77,11	80,51
H %	4,51	4,79
N %	6,21	4,47

Ces analyses montrent qu'il s'est formé en partie du dioxime. C'est pour cela que l'expérience suivante a été faite :

3 gr. de dicétodinaptylméthane, 3 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans très peu d'eau, 15 gr. d'alcool, 2,3 gr. de carbonate de sodium à l'état solide, ont été chauffés au réfrigérant ascendant pendant trois heures. Presque tout entre en solution avec dégagement d'acide carbonique. La solution filtrée est versée dans de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité brunâtre, qui est filtré et bien lavé. Ce corps fraîchement préparé fond déjà à 100° ; séché sur l'acide sulfurique le point de fusion monte à environ 125°.

*Analyse :* 0,2394 gr. de substance séchée sur l'acide sulfurique donnent 17,8 cm<sup>3</sup> d'azote à 15° et 719<sup>mm</sup>.

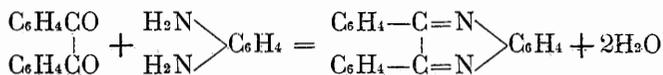
0,1954 gr. de la même substance donnent 0,0873 gr. de H<sub>2</sub>O et 0,5256 gr. de CO<sub>2</sub>.

	<i>Trouvé :</i>	<i>Calculé pour</i>
		$\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONH}_2\text{OH} \\ \text{C}_{10}\text{H}_6\text{NOH} \end{matrix} \quad \text{CH}_2 \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_6\text{NOH} \\ \text{C}_{10}\text{H}_6\text{NOH} \end{matrix}$
C %	73,36	72,83      76,83
H %	4,96	5,20      4,88
N %	8,22	8,09      8,53

Ces chiffres démontrent que le dicétodinaptylméthane renferme en réalité deux groupes cétoniques.

### Action de l'o-phénylènediamine sur le dicétodinaptylméthane

Les o-dicétones donnent avec l'o-phénylènediamine des produits de condensation (A 237, 340), par exemple:



On chauffe peu de temps 3 gr. de dicétodinaptylméthane (1 molécule), 1,2 gr. d'o-phénylènediamine (1 molécule) et 16 gr. d'acide acétique. Une fois que tout est dissous on verse la solution froide et filtrée dans de l'eau. Il se forme un précipité jaunâtre, qui est filtré et extrait par de l'alcool. La solution alcoolique est précipitée de nouveau en versant dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et il se forme un précipité jaunâtre, cristallin qui fond à environ 125°. Voici son analyse :

0,2096 gr. de substance séchée à 100° donnent 7,4 cm<sup>3</sup> d'azote à 18° et 728<sup>mm</sup>.

0,1926 gr. de la même substance donnent 0,0890 gr. de H<sub>2</sub>O et 0,5811 gr. de CO<sub>2</sub>.

	<i>Trouvé :</i>	<i>Calculé pour</i>
		[CH <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> . C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
C %	82,28	81,82
H %	5,13	5,11
N %	3,90	3,97

Les deux groupes cétoniques ne sont donc pas en position ortho, ce qui était d'ailleurs peu probable.

Le dicétodinaphtylméthane doit être envisagé comme une quinone à deux noyaux (« Zweikernchinon », comme M. Anschütz appelle des corps d'une constitution analogue dans le *Lehrbuch der organischen Chemie* de Richter). Voici des publications où l'on peut trouver la description de combinaisons de ce genre :

Déhydrodioxydinaphtylsulfide (B 27, 2993 B 28, 114).

Cœrulignone, B 11, 335.

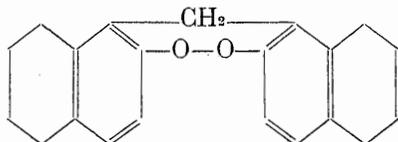
Les éthers méthyliques et éthyliques de la dioxydi-  
tolylquinone (A 215, 116 et B 23, 3247).

Un corps de la formule  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2 \\ \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \text{O}_2 \\ \diagdown \end{array} \text{O}_2$

(M. 10, 181).

Galléine et cœruleïne.

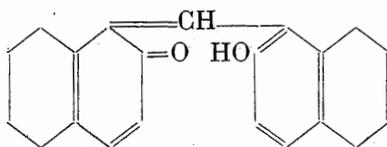
D'après M. Abel le dicétodinaphtylméthane a la formule suivante :



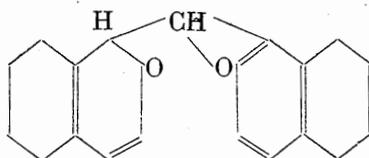
C'est la formule d'un peroxyde. Mais les peroxydes sont des corps peu stables, par exemple le peroxyde de benzoïle. La benzoquinone, qui peut être considérée aussi comme un peroxyde est déjà réduite par la phénylhydrazine et ne donne pas une hydrazone. Le dicétodinaphtylméthane par contre n'oxyde pas la phénylhydrazine et forme une hydrazone. Ces faits rendent la formule du peroxyde invraisemblable, à moins qu'on ne veuille admettre que la liaison peroxydique soit

devenue plus stable dans ce noyau formé de sept membres. Du reste on a aujourd'hui la tendance de donner la formule cétonique à toutes les quinones et à leurs dérivés, aussi aux « quinones à deux noyaux » (voir Nietzki, *Chemie der org., Farbstoffe*, aussi Noelting B 23, 2347).

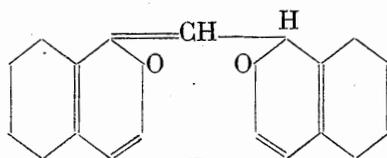
Si l'on veut donner au dicétodinaphtylméthane une formule cétonique, on arrive aux formules suivantes :



I



II



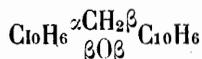
III

La formule I ne peut pas être juste, parce que le dicétodinaphtylméthane est insoluble dans la soude caustique. La formule II ne peut pas non plus correspondre à notre combinaison, car le dicétodinaphtylméthane est facilement et entièrement réduit par la poudre

de zinc et l'acide acétique en dioxydinaphtylméthane, comme M. Abel l'a constaté et comme nous nous sommes assurés nous-mêmes.

Il ne reste que la formule III. Cette formule cétonique explique mieux que la formule de peroxyde, la formation de l'hydrazone et des oximes, mais moins bien la formation de l'anhydride du monoxime. Il n'existe d'ailleurs aucun fait qui rende cette formule impossible.

Cette formule cétonique est donc aussi probable que la formule de peroxyde. Tous ces raisonnements restent à peu près les mêmes, si l'on admet que le dinaphtoxanthène a la formule



Le produit de condensation de l'aldéhyde formique et du  $\beta$  naphtol, que nous appelons dioxydinaphtylméthane, n'est probablement pas dans certaines conditions un dérivé du dinaphtylméthane ; voici pourquoi :

Il est invraisemblable que dans un dérivé du dinaphtylméthane les deux noyaux soient séparés déjà par de l'acide nitreux. De plus on ne pourrait pas s'expliquer pourquoi le dioxydinaphtylméthane ne forme pas directement l'anhydride interne d'après la règle indiquée par Claisen. Il serait aussi difficile de comprendre sa décomposition sous l'action de la chaleur.

Par contre ce produit de condensation doit se transposer facilement dans son isomère, le véritable dioxydinaphtylméthane et forme alors le dinaphtoxanthène et le dérivé diacétylé.

Le produit de condensation de l'aldéhyde formique et du  $\beta$  naphthol est peut-être à moitié produit de condensation, à moitié acétal.

Pour comprendre la formation du dicétodinaptylméthane il faut admettre une tautomerie dans le produit de condensation : L'oxygène de l'hydroxyle joue dans certaines conditions le rôle d'un oxygène cétonique.

On a observé souvent de telles tautomeries dans la série grasse, mais aussi dans la série aromatique (phloroglucine).