



Thèse

1889

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 l'acide benzilique et l'acide tétraphénylsuccinique

Bickel, Hans

How to cite

BICKEL, Hans. Recherches sur l'acide benzilique et l'acide tétraphénylsuccinique. Doctoral Thesis, 1889. doi: 10.13097/archive-ouverte/unige:26640

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:26640>

Publication DOI: [10.13097/archive-ouverte/unige:26640](https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:26640)

RECHERCHES
SUR
L'ACIDE BENZILIQUE
ET L'ACIDE TÉTRAPHÉNYLSUCCINIQUE

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

Le Doyen de la Faculté :

G. OLTRAMARE.

Genève, 1^{er} juillet 1889.

RECHERCHES
SUR
L'ACIDE BENZILIQUE
ET L'ACIDE TÉTRAPHÉNYLSUCCINIQUE

DISSERTATION

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

H. BICKEL

de WILDEGG (Argovie)

GENÈVE

IMPRIMERIE L.-É. PRIVAT, RUE DE LA BOURSE, 10

1889

A Monsieur le Professeur

Dr CH. GRÆBE

RECTEUR DE L'UNIVERSITÉ

Hommage respectueux d'estime et de reconnaissance

A mes Parents

M. & M^{me} J.-M. BICKEL

Témoignage de reconnaissance

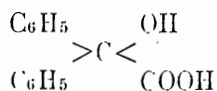
Ces recherches ont été faites au laboratoire de
M. le professeur Græbe, à Genève.

Qu'il me soit permis de remercier ici M. Græbe
pour ses conseils et pour l'intérêt qu'il a bien voulu
porter à mes recherches.

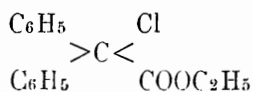
H. BICKEL.

M. le professeur Græbe m'a engagé à essayer la synthèse de l'acide diphénylmalonique, inconnu encore aujourd'hui. La connaissance de cet acide serait de quelque importance pour le comparer avec l'acide malonique.

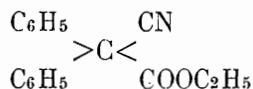
Pour obtenir cet acide diphénylmalonique, je suis parti de l'acide benzilique.



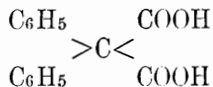
Je l'ai transformé en acide diphénylchloracétique, c'est-à-dire en éther éthylique,



et échangé le chlore contre le groupe cyanogène. Cet éther diphénylcyanacétique

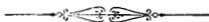


devrait donner par la saponification l'acide diphénylmalonique



Comme je le montrerai plus loin, ce nitrile se décompose toujours en acide diphénylacétique et en acide carbonique. Il m'a été jusqu'à présent impossible d'obtenir cet acide diphénylmalonique, mais j'ai reçu une série de combinaisons nouvelles qui peuvent être regardées comme des dérivés de l'acide diphénylacétique ou de l'acide benzilique. J'exposerai le résultat de mes recherches dans les chapitres suivants :

- I. Préparation et éthers de l'acide benzilique.
- II. Action du pentachlorure de phosphore sur l'acide benzilique; dichlorure de l'acide benzilique et dérivés de l'acide diphénylchloracétique.
- III. Éther de l'acide diphénylcyanacétique.
- IV. Acide tétraphénylsuccinique.



RECHERCHES
SUR
L'ACIDE BENZILIQUE
ET L'ACIDE TÉTRAPHÉNYLSUCCINIQUE

PREMIÈRE PARTIE

Préparation et éthers de l'acide benzilique

L'acide benzilique a été trouvé par M. Liebig ⁽¹⁾, qui l'obtient en chauffant le benzile dans une solution alcoolique de l'hydrate de potassium. Plus tard, M. Zinin ⁽²⁾ prépara l'acide diphénylglycolique de la même manière et décrivit plusieurs de ses sels. M. Jena trouva ⁽³⁾ qu'on pouvait transformer le benzile en acide benzilique par l'eau, en chauffant à 200°, plus rapidement, et à 100° seulement en ajoutant un peu de potasse caustique (un quart du poids du benzile).

⁽¹⁾ *Annalen der Chemie*, 25, 25.

⁽²⁾ *Id.* 31, 329.

⁽³⁾ *Id.* 155, 79.

MM. Symons et Zinke ⁽¹⁾ transformèrent l'acide diphénylacétique d'abord en acide diphénylbrom-acétique, et celui-ci par l'eau chaude ou la baryte en acide diphénylglycolique. M. E. Fischer ⁽²⁾ fit la remarque que le benzile se transformait mieux en acide benzilique dans une fusion potassique que dans une solution alcoolique. Il employa un grand excès de potasse (cinq fois le poids du benzile), qu'il fondit avec très peu d'eau. La dernière méthode pour la préparation de l'acide benzilique fut indiquée par M. Klinger ⁽³⁾. Il partit directement de la benzoïne qu'il chauffa avec la potasse aqueuse en présence de l'air.

Pour la préparation de l'acide diphénylglycolique, j'ai comparé les méthodes de MM. E. Fischer et Klinger, qui m'ont donné à peu près les mêmes résultats.

D'après la première méthode, on fond 100 gr. de potasse avec 40 gr. d'eau. A 150–160°, on ajoute en petites quantités 20 gr. de benzile. Il se forme le sel potassique de l'acide benzilique qu'on dissout dans l'eau. On traite cette solution par l'éther pour enlever les impuretés. On précipite ensuite par l'acide sulfurique, et l'on chauffe l'acide benzilique, qui contient toujours un peu d'acide benzoïque, pour chasser ce dernier. Par cristallisation, on obtient l'acide diphénylglycolique en cristaux blancs.

⁽¹⁾ *Ann.*, 171, 131.

⁽²⁾ *Berichte*, XIV, 326.

⁽³⁾ *Id.* XIX, 1868.

J'ai reçu de cette manière 55-56 % d'acide pur ou 60-61 % de poids du benzile employé.

D'après les indications de M. Klinger, on chauffe 15 gr. de benzoïne avec 20 gr. de potasse caustique dans 250-300 gr. d'eau, et l'on fait passer un courant d'air à travers la solution. Après cinq à six heures, tout est dissout. Pour la purification du produit, on extrait par l'éther qui dissout les impuretés, et l'on décompose le sel par l'acide sulfurique. Pour éliminer l'acide benzoïque, on chauffe quelque temps, et l'on obtient par cristallisation l'acide benzilique pur.

Le rendement a varié de 56-57 % ou de 60-61 % de la benzoïne employée. D'après la méthode de M. Klinger, on peut tout de suite employer la benzoïne, et l'on n'a pas besoin de la transformer en benzile. Pour cette raison, la préparation de M. Klinger est plus avantageuse que celle de M. E. Fischer. Les rendements sont, du reste, presque les mêmes.

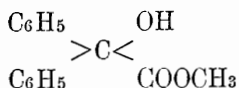
L'acide benzilique cristallise dans l'eau chaude en aiguilles blanches qui fondent à 150°. Elles sont facilement solubles dans l'alcool et l'éther. Avec l'acide sulfurique concentré, il se produit une coloration rouge qui est caractéristique pour l'acide benzilique.

Ethers de l'acide benzilique

J'ai préparé les éthers de l'acide diphenylglycolique en solution alcoolique avec l'acide chlorhydrique à

froid. De cette manière, je les ai obtenus à l'état d'huiles jaunâtres. MM. Klinger et Standke ⁽¹⁾ prétendent qu'on obtient par l'acide chlorhydrique les éthers de l'acide diphénylchloracétique. Ils ont préparé les éthers de l'acide benzilique par la réaction des iodures sur le sel potassique de cet acide, et les ont obtenus à l'état cristallisé. Les éthers préparés avec l'acide chlorhydrique à froid ne contiennent pas de chlore. Ce sont probablement de petites impuretés qui empêchent la cristallisation. On peut les faire cristalliser si l'on ajoute un cristal de l'éther correspondant, préparé du sel d'argent et de l'iodure. Les éthers méthylique et éthylique de l'acide benzilique non cristallisés m'ont donné avec le chlorure d'acétyle les dérivés acétylés.

Ether méthylique



MM. Klinger et Standke ont préparé cet éther avec le sel de potassium et l'iodure de méthyle. J'ai essayé cette réaction, et j'ai trouvé qu'il ne se forme à 120° en tubes fermés que des traces de l'éther. Par cette raison, j'ai employé le sel d'argent à la place du sel

⁽¹⁾ *Ber.*, XXII, 1212.

de potassium, et j'ai transformé ce sel à 120° quantitativement en éther méthylique. Il cristallise bien dans l'alcool méthylique et fond, comme Klinger et Standke l'ont indiqué, à 73-74°. Par la préparation avec l'acide chlorhydrique, cet éther reste liquide. Ses analyses ont donné les résultats suivants :

Combustions

I. 0,0823 gr. de substance ont donné 0,0422 gr. H₂O et 0,2227 gr. CO₂.

II. 0,1401 gr. de substance ont donné 0,0755 gr. H₂O et 0,3838 gr. CO₂.

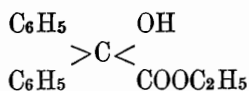
III. 0,1517 gr. de substance ont donné 0,0846 gr. H₂O et 0,4134 gr. CO₂.

Calculé pour C₁₅H₁₄O₃

Trouvé

	I	II	III
H = 5,78 %	5,70	5,98	6,19
C = 74,38	73,80	74,71	74,32

Ether éthylique



M. Jena ⁽¹⁾ a préparé cet éther avec l'acide chlorhydrique et l'a obtenu à l'état liquide. D'après

⁽¹⁾ *Ann.*, 155, 82.

MM. Klinger et Standke, il cristallise et fond à 34°. La combustion de l'éther liquide a donné les chiffres suivants :

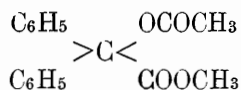
Analyse

0,1299 gr. de substance ont donné 0,0759 gr. H₂O et 0,3546 gr. CO₂.

Calculé pour C ₁₆ H ₁₆ O ₃	Trouvé
H = 6,25 %	6,49
C = 75,00	74,45

Ces deux éthers réagissent bien avec le chlorure d'acétyle. On obtient des dérivés qui cristallisent facilement.

Ether méthylique de l'acide acétylbenzilique



On chauffe au bain-marie l'éther méthylique de l'acide benzilique avec un excès de chlorure d'acétyle. Après quelques heures, le dégagement de l'acide chlorhydrique cesse. On chasse l'excès de chlorure d'acétyle, et en ajoutant de l'alcool méthylique, on obtient de petits cristaux blancs. Par une seconde cristallisation, on a le corps parfaitement pur en

grands cristaux prismatiques. Il fond à 122°. Il est soluble dans l'éther, le chloroforme et le benzole.

Combustions

I. 0,1680 gr. de substance ont donné 0,0854 gr. H₂O et 0,4396 gr. CO₂.

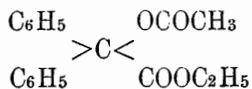
II. 0,1622 gr. de substance ont donné 0,0800 gr. H₂O et 0,4255 gr. CO₂.

Calculé pour C₁₇H₁₆O₄

Trouvé

	I	II
H = 5,63 %	5,65	5,48
C = 71,83	71,36	71,54

Ether éthylique



On le prépare de la même manière que l'éther méthylique. Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles blanches. Celles-ci se dissolvent dans l'éther, le chloroforme et le benzole. Le point de fusion est à 65°.

Analyses

I. 0,0756 gr. de substance ont donné 0,0420 gr. H₂O et 0,2016 gr. CO₂.

II. 0,1482 gr. de substance ont donné 0,0832 gr. H₂O et 0,3959 gr. CO₂.

III. 0,1627 gr. de substance ont donné 0,0898 gr. H₂O et 0,4335 gr. CO₂.

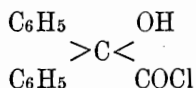
Calculé pour C ₁₅ H ₁₅ O ₄	Trouvé		
	I	II	III.
H = 6,04 %	6,17	6,24	6,13
C = 72,48	72,72	72,85	72,66

Les deux éthers acétylés donnent avec l'acide sulfurique concentré une coloration orange qui se change par la chaleur en rouge, réaction caractéristique de l'acide benzilique.

DEUXIÈME PARTIE

Dichlorure de l'acide benzilique et dérivés de l'acide diphenylchloracétique

M. A. Cahours ⁽¹⁾ a étudié la réaction du pentachlorure de phosphore sur l'acide benzilique. D'après ses recherches, il se forme le chlorure

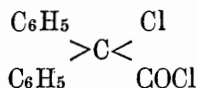


qui distille à 250-270°. MM. Klinger et Standke ⁽²⁾ ont trouvé que ce chlorure se décompose par la distillation, et qu'il se forme un mélange de benzophénone et de chlorure de benzophénone. J'ai préparé ce corps d'après les indications de M. Cahours, et j'ai trouvé, comme MM. Klinger et Standke, que ce chlorure n'est pas distillable. J'ai donc tâché d'obtenir le dichlorure de l'acide diphenylglycolique. Pour arriver à cette combinaison, on mélange l'acide benzilique (une molécule) avec le pentachlorure de phosphore (deux

⁽¹⁾ *Annales de chimie et physique*, 1848, III^{me} série, tome 23, 350.

⁽²⁾ *Ber.*, XXII, 1214.

molécules). La réaction commence déjà à la température ordinaire. On obtient un liquide brun, qu'on chauffe au bain d'huile à 120-130° pour distiller l'oxychlorure de phosphore. Il reste une huile qu'on verse dans l'eau froide, où elle cristallise bientôt. Le nouveau chlorure est soluble dans l'éther, le benzole et le chloroforme. Pour le purifier, on le dissout dans la ligroïne à chaud, et l'on obtient de grands cristaux blancs. D'après les analyses, on reçoit ainsi le chlorure de l'acide diphénylchloracétique :



Analyses

I. 0,1301 gr. de substance ont donné 0,0452 gr. H₂O et 0,3038 gr. CO₂.

II. 0,1262 gr. de substance ont donné 0,0449 gr. H₂O et 0,2908 gr. CO₂.

III. 0,2128 gr. de substance ont donné 0,2292 gr. AgCl.

IV. 0,0913 gr. de substance ont donné 0,1004 gr. AgCl.

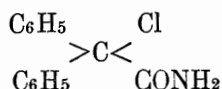
Calculé pour C₁₄H₁₀Cl₂O

Trouvé

	I	II	III	IV
H = 3,77 %	3,86	3,95	—	—
C = 63,39	63,68	62,84	—	—
Cl = 26,79	—	—	26,64	27,20

Ce chlorure fond à 50°. Il est très stable avec l'eau froide. Dans l'eau chaude, il fond et entre lentement en solution en formant de l'acide benzilique.

Le chlorure de l'acide diphénylchloracétique réagit facilement avec l'ammoniaque. On dissout le corps dans l'éther, et l'on fait passer un courant d'ammoniaque gazeuse à travers la solution. Il se précipite aussitôt du chlorure d'ammonium. On filtre, et l'on obtient par évaporation de l'éther des cristaux blancs. Le nouveau dérivé contient encore à côté de l'azote du chlore. Les analyses ont prouvé qu'il se formait l'amide de l'acide diphénylchloracétique.



Analyses

I. 0,1768 gr. de substance ont donné, sous une pression de 732^{mm} et à 19°, 9,3^{cm}³ d'azote.

II. 0,1735 gr. de substance ont donné 0,1006 gr. AgCl.

Calculé pour C₁₄H₁₂ClNO

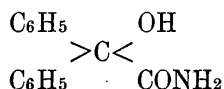
Trouvé

	I	II
Cl = 14,46 %	—	14,34
N = 5,70	5,80	—

L'amide est soluble dans l'alcool et le chloro-

forme. Point de fusion 115°. Chauffé avec de l'eau ou de l'alcool, il se forme de l'acide chlorhydrique.

Comme je l'ai déjà indiqué, l'amide de l'acide diphénylchloracétique réagit avec de l'eau bouillante. Si on le met en suspension dans de l'eau chaude, il entre lentement en solution. Par refroidissement, on obtient de petits cristaux blancs. Ceux-ci ne contiennent plus de chlore. Leur point de fusion est à 154°. L'amide de l'acide diphénylchloracétique se transformerait ainsi en amide de l'acide benzilique. La détermination d'azote a prouvé la formule suivante :



Détermination d'azote

0,1676 gr. de substance ont donné, sous une pression de 721^{mm} et à 11°, 9^{cm³} d'azote.

Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$

N = 6,17 %

Trouvé

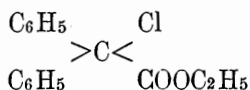
6,06

Cet amide se transforme par l'acide chlorhydrique ou la soude caustique à chaud en acide benzilique. MM. Klinger et Standke ⁽¹⁾ ont obtenu le même corps en traitant le chlorure de l'acide benzilique

⁽¹⁾ Ber., XXII, 1214.

par le carbonate d'ammonium. Ils indiquent le point de fusion à 154-155°.

Ether éthylique de l'acide diphenylchloracétique



On peut préparer cet éther de deux manières différentes. On dissout le chlorure de l'acide diphenylchloracétique dans l'alcool absolu à froid, et on laisse cette solution quelques jours. En ajoutant de l'eau, il se sépare une huile blanche qui se transforme après peu de temps en une masse cristalline. Les analyses ont conduit à la formule indiquée.

Analyses

I. 0,1158 gr. de substance ont donné 0,0584 gr. H₂O et 0,2998 gr. CO₂.

II. 0,1147 gr. de substance ont donné 0,0574 gr. H₂O et 0,2941 gr. CO₂.

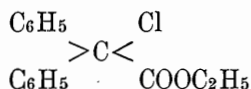
III. 0,1730 gr. de substance ont donné 0,0887 gr. AgCl.

Calculé pour C₁₆H₁₅ClO₂

Trouvé

	I	II	III
H = 5,46 %	5,60	5,56	—
C = 69,94	70,60	69,93	—
Cl = 12,93	—	—	12,68

On peut aussi obtenir cet éther en partant de l'éther éthylique de l'acide benzilique. On le traite avec la quantité calculée de pentachlorure de phosphore. La réaction se fait sur le bain-marie. L'éther se transforme en un liquide brun, qui donne avec l'eau froide une huile semblable à celle qu'on obtient dans la préparation précédente. Le dosage du chlore a confirmé la formule suivante :



Dosage du chlore

0.2171 gr. de substance ont donné 0,1165 gr. AgCl.

Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClO}_2$

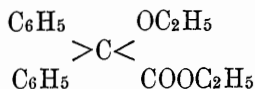
Trouvé

Cl = 12,93 %

13,27

L'éther est purifié par cristallisation dans le chloroforme, d'où il cristallise en cristaux blancs tabulaires. Le point de fusion est à 43-44°. Il est décomposé par l'eau chaude en éther éthylique de l'acide benzilique.

J'ai fait beaucoup d'essais pour obtenir l'éther éthylique de l'acide éthylbenzilique



sans arriver à un résultat. J'ai traité l'éther diphénylchloracétique à froid et à chaud par l'alcoolate de sodium, et aussi par le sodium métallique et l'iodure d'éthyle. Le chlorure de l'acide diphénylchloracétique donne par l'alcoolate à froid l'éther éthylique de l'acide benzilique, et à chaud une combinaison qui ne répond pas à l'éther voulu.

TROISIÈME PARTIE

Éther de l'acide diphenylcyanacétique

J'ai transformé l'éther diphenylchloracétique par le cyanure de mercure en éther diphenylcyanacétique. Le cyanure de potassium ne réagit pas en solution alcoolique. On mélange l'éther avec un excès de cyanure de mercure bien pulvérisé et séché, et l'on chauffe ce mélange pendant vingt-quatre heures à 100-110°. On extrait la masse par le chloroforme, et l'on obtient, après avoir distillé ce dissolvant, une huile jaune qui cristallise dans l'alcool. Pour purifier ce corps, on le fait bouillir quelque temps avec du charbon animal dans l'alcool. Par la cristallisation, on l'obtient sous forme de grands cristaux tabulaires, presque blancs. Les analyses ont donné les chiffres suivants :

I. 0,1734 gr. de substance ont donné, sous une pression de 737^{mm} et à 12°, 7,8^{cm³} d'azote.

II. 0,1662 gr. de substance ont donné 0,0856 gr. H₂O et 0,4664 gr. CO₂.

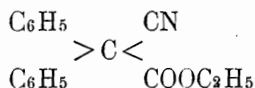
III. 0,1734 gr. de substance ont donné, sous une pression de 737^{mm} et à 12°, 7,9^{cm³} d'azote.

Calculé pour $C_{17}H_{15}NO_2$

Trouvé

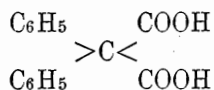
	I	II	III
H = 5,66 %	—	5,72	—
C = 76,98	—	76,53	—
N = 5,28	5,16	—	5,23

L'éther éthylique de l'acide diphénylcyanacétique
a la formule suivante :



Il fond à 59° et se dissout facilement dans le chloroforme et l'éther, difficilement dans l'alcool à froid.

Cet éther diphénylcyanacétique doit donner par la saponification l'acide diphénylmalonique



Je ne suis pas encore arrivé à l'obtenir, car l'éther s'est toujours décomposé en acide diphénylacétique ou en amide de cet acide.

J'ai chauffé l'éther diphénylcyanacétique en solution alcoolique, avec la double quantité de potasse caustique nécessaire au bain-marie. Après avoir évaporé l'alcool, on a un résidu jaunâtre, dont une petite partie est soluble dans l'eau. De cette solution, l'acide sul-

furique précipite un acide blanc, mais en très petite quantité. Le corps insoluble contient de l'azote. Il se dissout dans le chloroforme à chaud et cristallise bien en refroidissant. D'après ses analyses et son point de fusion, ce corps est l'amide de l'acide diphenylacétique:



Les cristaux fondent à 165-166°.

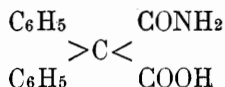
Analyses

I. 0,1482 gr. de substance ont donné 0,0818 gr. H_2O et 0,4309 gr. CO_2 .

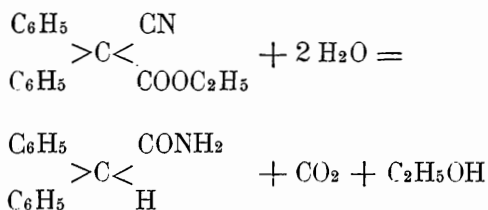
II. 0,0600 gr. de substance ont donné, sous une pression de 731^{mm} et à 16°, 3,3^{cm}³ d'azote.

Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$	Trouvé	
	I	II
H = 6,16 %	6,13	—
C = 79,62	79,30	—
N = 6,63	—	6,14

La formation de cet amide montre que le groupe cyanogène entre en réaction, mais le monamide de l'acide diphenylmalonique



qui doit se former n'est pas stable comme l'acide même. Cet amide se décompose en amide de l'acide diphénylacétique et en acide carbonique :



La partie du produit de la réaction avec la potasse alcoolique qui est soluble dans l'eau contient un acide. Celui-ci est difficilement soluble dans l'eau froide, mieux dans l'eau chaude, d'où il cristallise en aiguilles blanches. Celles-ci fondent à 145-146°, ce qui correspond avec le point de fusion de l'acide diphénylacétique. La substance était en trop petite quantité pour pouvoir en faire une analyse.

J'ai ensuite essayé la saponification par différents acides.

J'ai chauffé l'éther diphénylcyanacétique une à deux heures dans des tubes fermés avec l'acide chlorhydrique à 100°. Il se forme une huile jaunâtre qui cristallise si on la verse dans l'eau. Le corps est insoluble dans le carbonate de sodium, et a le même point de fusion que l'éther. A cette température, il ne se produit donc pas de réaction. J'ai fait le même essai en élevant la température à 150°. Après deux heures, l'éther se transforme en une huile qui est presque

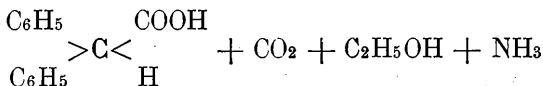
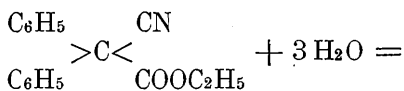
entièrement soluble dans le carbonate de sodium. En ajoutant un acide, il se sépare un corps blanc, qui est soluble dans l'eau chaude, et qui cristallise en longues aiguilles blanches comme l'acide obtenu par la saponification avec la potasse caustique. Le point de fusion (145-146°) comme la combustion, ont montré qu'il se formait l'acide diphénylacétique comme avec la potasse alcoolique.

Combustion

0,1108 gr. de substance ont donné 0,0566 gr. H₂O et 0,3186 gr. CO₂.

Calculé pour C ₁₄ H ₁₂ O ₂	Trouvé
H = 5,66 %	5,67
C = 79,24	78,42

L'acide chlorhydrique concentré transforme donc à 150° l'éther éthylique de l'acide diphénylcyanacétique presque quantitativement en acide diphénylacétique. Il y a donc de nouveau une décomposition avec formation d'acide carbonique :



Pour éviter cette décomposition de la molécule, j'ai fait réagir dans un tube scellé pendant quinze jours l'acide chlorhydrique saturé à 0° sur l'éther diphénylcyanacétique à la température ordinaire. L'éther se transforme en huile, mais recristallise tout de suite dans l'eau. Le point de fusion resté le même. A la température ordinaire, l'acide chlorhydrique ne réagit pas.

L'acide sulfurique étendu transforme l'éther déjà en chauffant la solution, et aussi en tubes fermés à 150° en acide diphénylacétique. L'analyse de l'acide obtenu a donné les chiffres suivants :

Combustion

0,1717 gr. de substance ont donné 0,0862 gr. H₂O et 0,4977 gr. CO₂.

Calculé pour C ₁₄ H ₁₂ O ₂	Trouvé
H = 5,66 %	5,58
C = 79,24	79,05

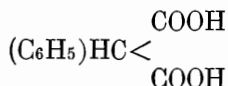
L'acide acétique concentré ne réagit pas sur l'éther diphénylcyanacétique à 150° en tubes fermés. Il faut chauffer pendant douze heures à 200° pour le saponifier. Mais on obtient aussi avec cet acide la quantité théorique de l'acide diphénylacétique

Analyse

0,1588 gr. de substance ont donné 0,0806 gr. H₂O et 0,4602 gr. CO₂.

Calculé pour $C_{14}H_{12}O_2$	Trouvé
H = 5,66 %	5,64
C = 79,24	79,04

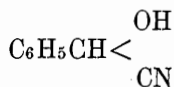
A côté de ces travaux, j'ai préparé l'acide phénylchloracétique, c'est-à-dire son éther méthylique, pour arriver à l'éther phénylcyanacétique. Cet éther doit donner par saponification l'acide phénylmalonique.



On prépare l'acide phénylchloracétique



d'après les indications de M. Spiegel ⁽¹⁾, en chauffant le nitrile de l'acide phénylglycolique



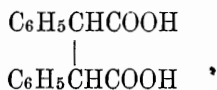
avec l'acide chlorhydrique saturé à 0° dans des tubes scellés à la température de 130°. On transforme l'acide en éther méthylique d'après la méthode générale. Cet éther peut être purifié par distillation. Il bout,

⁽¹⁾ Ber., XIV, 239.

comme MM. R. Meyer et Boner ⁽¹⁾ l'indiquent, à 248°.
(corr.) Il a la formule suivante :



L'éther phénylchoracétique ne réagit pas avec le cyanure de potassium. Je l'ai traité donc avec le cyanure de mercure à 130-140°. Si l'éther, ainsi que le cyanure, sont secs, il n'y a pas de réaction après vingt-quatre heures. On peut extraire l'éther par le chloroforme, et on regagne par distillation la quantité employée. En présence de très peu d'eau, il se forme en petite quantité l'éther méthylique de l'acide diphénylsuccinique, ou de l'acide dibenzyldicarbonique. M. Franchimont ⁽²⁾ a trouvé cet acide



en chauffant l'acide phénylbromacétique dans une solution alcoolique de cyanure de potassium. Si l'on traite l'éther méthylique de l'acide phénylchloracétique avec le cyanure de mercure en tubes fermés à 120-130°, il y a décomposition.

Le mercure se sépare à l'état métallique, et la

⁽¹⁾ *Ann.*, 220, 44.

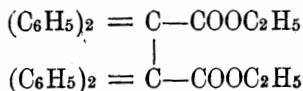
⁽²⁾ *Ber.*, V, 1048.

masse brune résineuse ne contient pas de corps azoté. Le sel double de cyanure d'argent et de potassium ne peut non plus remplacer le chlore dans l'éther phényl-chloracétique.

QUATRIÈME PARTIE

Acide tétraphénylsuccinique

Le chlore de l'éther éthylique de l'acide diphenyl-chloracétique entre facilement en réaction avec l'argent moléculaire. On mélange l'éther bien séché avec un excès d'argent très divisé. On prend de préférence des poids égaux des deux corps, et on chauffe le mélange pendant douze heures à 120-130°. On extrait la masse par le chloroforme, et l'on obtient une huile jaunâtre. Le nouveau dérivé est difficilement soluble dans l'alcool. Pour le purifier, je l'ai fait bouillir quelque temps avec une solution de l'hydrate de barium. Il se transforme en une masse brune solide, qui n'est presque pas soluble dans l'alcool à froid. A chaud, il se dissout lentement et cristallise en petits cristaux blancs brunâtres. Après les analyses, il s'est formé l'éther éthylique de l'acide tétraphénylsuccinique.



Combustions

I. 0,2071 gr. de substance ont donné 0,1178 gr. H_2O
et 0,6062 gr. CO_2 .

II. 0,2836 gr. de substance ont donné 0,1556 gr. H_2O
et 0,8279 gr. CO_2 .

III. 0,0468 gr. de substance ont donné 0,0260 gr. H_2O
et 0,1366 gr. CO_2 .

Calculé pour $C_{32}H_{30}O_4$

Trouvé

	I	II	III
H = 6,28 %	6,32	6,10	6,17
C = 80,33	79,83	79,62	79,60

L'éther est facilement soluble dans le chloroforme
et l'éther, difficilement dans l'alcool. Il fond à 88-89°.

Acide tétraphénylsuccinique

L'éther éthylique de cet acide est traité par la
potasse caustique en solution alcoolique. On emploie
la double quantité nécessaire, et on le fait bouillir au
bain-marie. Après trois à quatre heures, la saponi-
fication est terminée. La baryte ne transforme pas
l'éther en acide, mais c'est un moyen de le purifier et
de l'obtenir à l'état cristallin.

La solution alcoolique est évaporée à siccité et
traitée par l'eau. Le sel de l'acide tétraphénylsuc-

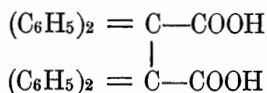
cinique se dissout très bien. En ajoutant un acide, l'acide libre se précipite en flocons blancs. Il est insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau chaude. Il se dissout facilement dans le carbonate de sodium et dans l'ammoniaque. Le point de fusion est à 260-262°. L'analyse a donné les chiffres suivants :

Combustion

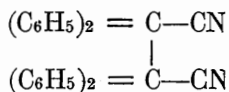
0,1555 gr. de substance ont donné 0.0730 gr. H₂O et 0,4568 gr. CO₂.

Calculé pour C ₂₈ H ₂₂ O ₄	Trouvé
H = 5,21 %	5,21
C = 79,62	80,11

correspondant à la formule :

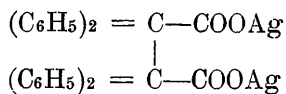


MM. V. Meyer et Auwers ⁽¹⁾ ont récemment trouvé le nitrile de cet acide.



⁽¹⁾ Ber., XXII, 1227.

Sel d'argent



On obtient le sel d'argent de l'acide tétraphénylsuccinique en ajoutant du nitrate d'argent à un sel soluble. Il se précipite en grands flocons blancs. Le sel est difficilement soluble dans l'eau, même à chaud.

Dosage de l'argent

0,0310 gr. de substance ont donné 0,0104 gr. Ag.

Calculé pour $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ag}_2$

Ag = 33,96 %

Trouvé

33,55

Je ne considère pas ce travail comme terminé, et surtout pour ce qui concerne l'acide tétraphénylsuccinique, dont je veux encore étudier les dérivés.
