



Thèse

1890

Open Access

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

Étude de quelques dérivés du méthylènediphénylèneoxyde

Wertheimer, Louis

How to cite

WERTHEIMER, Louis. Étude de quelques dérivés du méthylènediphénylèneoxyde. Doctoral Thesis, 1890. doi: [10.13097/archive-ouverte/unige:26704](https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:26704)

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:26704>

Publication DOI: [10.13097/archive-ouverte/unige:26704](https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:26704)

ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS

DU

MÉTHYLÈNE-DIPHÉNYLÈNE-OXYDE

É T U D E

DE QUELQUES DÉRIVÉS

DU

MÉTHYLÈNE-DIPHÉNYLÈNE-OXYDE

T H È S E

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE GENÈVE POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

par

Louis WERTHEIMER

chimiste

GENÈVE

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

—
1890

A mes Parents

M^{me} WERTHEIMER

et

M. J. WERTHEIMER

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ, CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

Hommage de profonde gratitude

A Monsieur le Professeur

C. GRÆBE

RECTEUR DE L'UNIVERSITÉ

Hommage d'estime et de reconnaissance

Ce travail a été fait au laboratoire de chimie organique de l'École de Genève, sous la direction de M. le professeur Græbe.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ici 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.

L. WERTHEIMER.

INTRODUCTION

Le point de départ de ce travail est l'oxyde de diphénylènekétone : la préparation de ce corps peut s'effectuer de plusieurs manières et par plusieurs méthodes ; mais avant de décrire en détail celle que j'ai employée, je vais rapidement énumérer les différentes synthèses qui ont été trouvées.

Barbieri ⁽¹⁾ a obtenu l'oxyde de diphénylènekétone par l'oxydation du fluorène, mais cela a été mis en doute.

Behr et van Dorp ⁽²⁾ l'ont trouvé par l'action de l'oxyde de plomb (PbO) sur le phénol.

Kolbe l'obtint pour la première fois en 1860, par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le salicylate de sodium.

Wichelhaus et Salzmann ⁽³⁾ par l'oxydation du produit de réduction de l'euxanthone ; ce qui a été confirmé par Græbe et Eberhardt ⁽⁴⁾.

Merz et Weith par l'oxydation de l'oxyde de diphénylène-méthane (obtenu par le phénol et le chlorure d'aluminium).

⁽¹⁾ *Annales de chimie et de physique*, V, 7, 499.

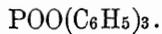
⁽²⁾ *Berl. Ber.*, 7, 398.

⁽³⁾ *Id.* 10, 1398.

⁽⁴⁾ *Id.* 15, 1679.

Perkin et Goldschmidt ⁽¹⁾ par la réaction de l'acide salicylique sur l'anhydride acétique.

Glütz ⁽²⁾ en partant du salicylate de soude et de l'éther phénylique de l'acide phosphorique



⁽¹⁾ *Berl. Ber.*, 16, 339.

⁽²⁾ *Annales de chimie et de pharmacie*, 143, 193.



ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS

DU MÉTHYLÈNE-DIPHÉNYLÈNE-OXYDE



La méthode que j'ai employée pour la préparation de l'oxyde de diphénylène-kétone est celle de Seifert, qui consiste à décomposer le salol (éther phénylique de l'acide salicylique) par la chaleur. Le salol est fondu dans un ballon, maintenu à l'ébullition; il se dégage de l'acide carbonique et il distille du phénol goutte à goutte. L'ébullition continue pendant quelques heures, jusqu'à ce que la quantité théorique de phénol ait distillé, puis la température monte et l'on obtient l'oxyde de diphénylène-kétone; il reste un peu de charbon.

100 grammes de salol donnèrent :

- 44 » de phénol et
- 43 » d'oxyde de diphénylène-kétone.

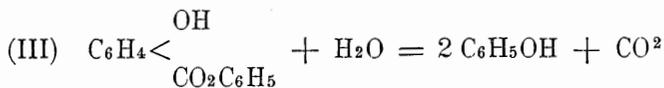
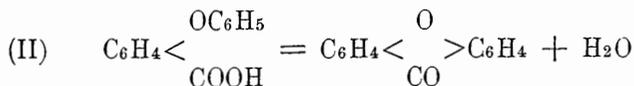
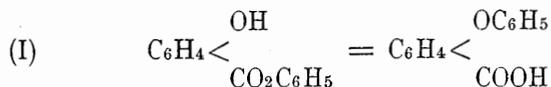
Il est assez utile de mettre au haut du ballon un tube de dégagement, parce que le produit se solidifiant de suite peut faire éclater le récipient.

Pour le purifier, on le chauffe au bain-marie avec de la soude caustique qui élimine le phénol, et on lave

avec de l'eau; le diphenylènekétoneoxyde fond alors à 160-165°, si on le traite par l'alcool, le point de fusion monte à 170°. Il cristallise en aiguilles brillantes qui subliment facilement. Peu soluble dans l'éther, beaucoup dans l'alcool bouillant, et pas du tout dans l'eau.

Il faut deux molécules de salol pour obtenir une molécule de diphenylènekétoneoxyde.

La réaction peut s'expliquer complètement par les trois équations suivantes :

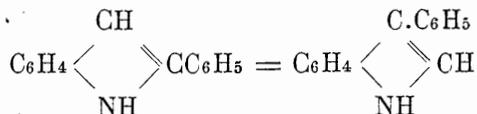


Le salol sert à la préparation de l'acide phénylsalicylique : on le chauffe à 280°, il fond et entre en ébullition, on jette alors la quantité calculée de sodium (un atome pour une molécule de salol), il y a une réaction très vive, l'hydrogène dégagé s'enflamme; quand tout le sodium est ajouté, on élève la température à 300-310°. On refroidit, on jette sur le filtre, et on ajoute de l'acide chlorhydrique.

L'acide phénylsalicylique est précipité, mais enveloppé d'une masse de phénol; il se solidifie et on le purifie avec du carbonate de barium.

L'acide phénylsalicylique distille à 355° avec légère décomposition en diphénylènekétoxyde: distillé avec de la baryte, il se transforme en diphényloxyde; avec du sesquichlorure de fer en solution alcoolique, il ne montre pas de réaction; l'hydrogène de l'oxydride du phénol est remplacé par un radical. La réaction marche aussi avec le potassium, mais elle est si violente, qu'à 180° le salol est déjà en partie carbonisé. Pour expliquer comment le salol se transforme en acide phénylsalicylique, on recourt à une transformation moléculaire du groupe phénylique, cas qui se présente assez souvent dans la série salicylique.

Si l'on se représente, par exemple, la transformation du benzil en acide diphénylglycolique, ou celle du pr-3-phénylindol en pr-2-phénylindol, par l'action du chlorure de zinc, observée par Fischer (1):

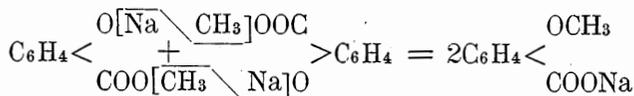


cette supposition paraît acceptable, quoique acceptée provisoirement. Græbe (2), pour la transformation de:

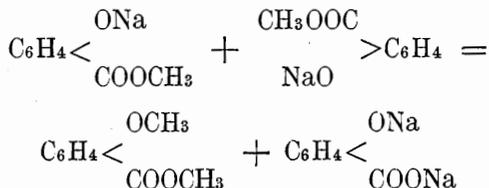
(1) *Ber.*, 21, 1812.

(2) *Ann.*, 142, 327.

L'huile de gaulthéria en méthylsalicylate de soude, indique l'équation :

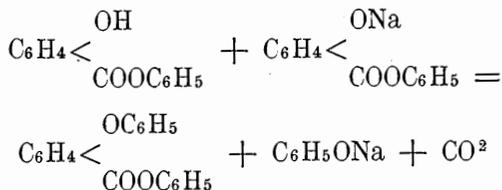


et avait obtenu en même temps de l'acide salicylique et de l'éther biméthylsalicylique : la formation de ces deux corps s'explique par un procédé analogue à celui qui est indiqué dans l'équation précédente :



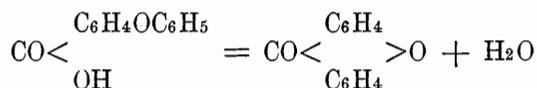
Cette observation n'a pas été faite dans le cas qui nous occupe, parce que l'acide phénylsalicylique se décompose à une température supérieure à 280°.

On pourrait aussi admettre une transformation moléculaire se formant par une réaction analogue à celle qui se passe dans la transformation du monosalicylate de potassium en diparaoxybenzoate de potassium.



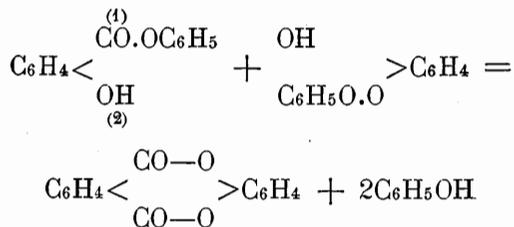
L'éther phénylsalicylique phénylé serait saponifié ensuite par l'eau qui se dégage par la formation du diphenylènekétoneoxyde.

Une des propriétés caractéristiques de l'acide phénylsalicylique est la facilité avec laquelle il perd une molécule d'eau et se transforme en diphenylènekétoneoxyde, de même que l'acide salicylique lui-même produit la salicylide ou l'acide benzoylbenzoïque l'antraquinone



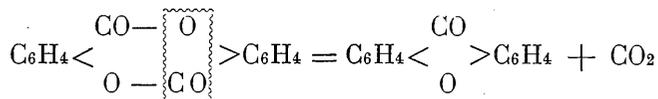
De même, et pour revenir au cas qui nous touche de plus près, la transformation, par la chaleur du salol en diphenylènekétoneoxyde, peut aussi être expliquée par une série de transformations dont voici la suite :

Seifert ⁽¹⁾ explique la formation du diphenylènekétoneoxyde par la production d'un corps intermédiaire qu'il nomme salicylide; la formule de la réaction serait la suivante :

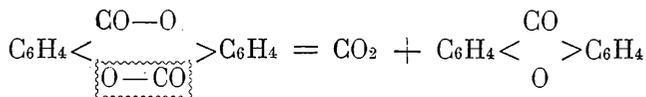


(1) *Ann.*, 163, 220.

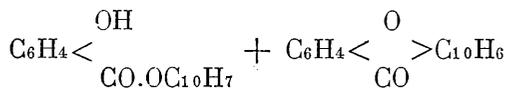
Ce salicylide perdrait de l'acide carbonique comme suit :



ou



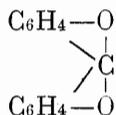
Mais, d'après les recherches de Græbe et de Feer ⁽¹⁾, cette opinion doit être repoussée, parce que, par distillation, l'éther naphtylique de l'acide salicylique donne un mélange de phénol et de naphтол, tandis qu'il aurait dû obtenir du naphтол seul, si l'hypothèse de Seifert s'était justifiée. En considérant les produits et l'éther,



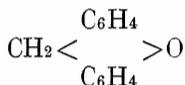
cela indiquerait une élimination d'eau; or comme il distille du phénol et se dégage de l'acide carbonique, Græbe et Feer ont pensé que l'éther non encore transformé était attaqué par l'eau formée à une température supérieure à 300°, et qu'ainsi il se formait de l'acide carbonique et du phénol.

(¹) *Berl. Ber.*, 19, 2612.

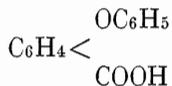
L'établissement de la formule schématique du diphénylènekétoxyde a été l'objet de nombreuses discussions. Græbe et Feer proposèrent la formule suivante :



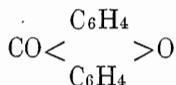
qui explique mal la transformation de ce corps en



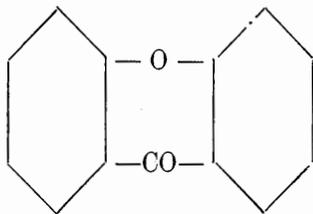
mais d'après une récente communication de Græbe à la Société de chimie, la question fut tranchée. Ce chimiste a trouvé que l'éther phénylique de l'acide salicylique (où C_6H_5 remplace l'hydrogène de l'hydroxyle)



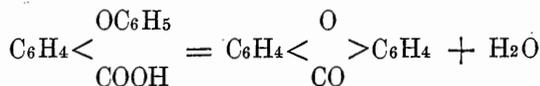
donne directement, par élimination d'une molécule d'eau, l'oxyde de diphénylènekétoxyde qui ne peut avoir d'autre formule que :



L'oxyde de diphénylènekéto est le point de départ, la substance mère de l'euxanthone; Græbe, dans sa synthèse de l'euxanthone, lui donne la constitution suivante :



Une des preuves de cette constitution est la formation du diphénylènekétoxyde par l'acide phénylsali-cylique :

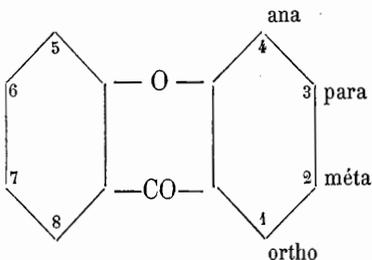


2° La formation du diphénylène-méthanoxyde, qui est le point de départ de mes recherches, par la réduction.

3° Par l'action de l'hydrate de soude ou de potasse sur le diphénylènekétoxyde, on n'a pas d'oxy-acide, mais un dioxybenzophénone.

Le diphénylènekétoxyde a un grand nombre de dérivés, et comme la formule le montre, on peut avoir quatre sortes de produits monosubstitués. Græbe revendique pour ce corps le nom de xanthone, et comme

pour la quinoline, désigne la place par des chiffres ou par les mots ortho, méta, para et ana



Comme il faut deux molécules de salol pour obtenir une molécule d'oxyde de diphénylènekétoⁿe, M. Früh avait essayé, sur le conseil de M. Græbe, d'annuler, par l'addition de substances qui enlèvent l'eau, cette deuxième molécule de salol, et d'obtenir de meilleurs résultats; mais les essais n'ont pas donné de preuves concluantes.

Réduction de l'oxyde de diphénylènekétoⁿe

Le produit de réduction de l'oxyde de diphénylènekétoⁿe porte le nom de méthylènediphénylèneoxyde et s'obtient par différents procédés. Il se forme à côté du benzol et du diphényléther en chauffant deux parties de phénol et une de chlorure d'aluminium (Merz et Weith). On l'obtient en petite quantité en distillant un mélange de phénylate de soude et de métaphosphate

de soude (Niederhäuser); en conduisant de la vapeur d'euxanthone sur de la poudre de zinc (Wichelhaus, Salzmann, Græbe). On le retire en traitant par le chlorure d'aluminium deux parties de phénol et une de crésol (Græbe, *Ber.*, 16, 862). En fondant le carbonyldiphényloxyde avec de la poudre de zinc; ou en chauffant le même corps avec HI et du phosphore à 160° (Richter, *I. prakt.*, 28, 280).

C'est un corps peu soluble dans l'alcool froid, la ligroïne ou l'acide acétique glacial; soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme et le benzol, il se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur jaune et une phosphorescence verte; chauffé avec du pentachlorure de phosphore à 130°, il donne un chlorure qui, avec de l'eau, est transformé en HCl et en kêtone.

De ces différents moyens d'obtenir le méthylène-diphénylèneoxyde, j'en ai étudié trois et surtout au point de vue quantitatif, c'est-à-dire de la quantité de substance qu'ils fournissent.

I

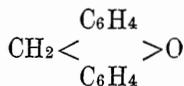
Réduction par l'acide iodhydrique

On chauffe 3 gr. de diphénylènekétoneoxyde avec 8^{cm}³ d'acide iodhydrique (p. spéc. 1,9) et 0,8 gr. de phosphore rouge dans un tube scellé pendant trois heures à 160°. Puis on traite le contenu du tube au

bain-marie avec de la soude caustique pour faire disparaître l'iode; après que tout le iodure de phosphore a été précipité et l'hydrogène phosphoré chassé, on distille avec des vapeurs d'eau, et l'on obtient un corps complètement insoluble dans l'eau et dans les alcalis. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool ou l'éther, on l'obtient pur. Les propriétés de ce corps correspondent parfaitement à celles qui sont indiquées par Græbe, Merz, etc.

L'analyse par combustion détermina la formule. Pour prouver la constitution de ce corps comme méthylènediphénylèneoxyde, on peut oxyder avec NO^3H étendu, qui régénère rapidement l'oxyde de diphénylènekéto et échange les 2 H contre 1 O.

La formule est la suivante :



Pour 3 gr. de substance j'ai obtenu 2,1 gr. de réduct
 » 5 » » 3,6 »

II

Réduction par l'amalgame de sodium

On dissout le diphénylènekétoxyde dans de l'alcool au bain-marie, et on ajoute par petites quantités

de l'amalgame de sodium de 3 à 4 %, jusqu'à ce qu'il se dégage fortement de l'hydrogène. En six heures, 5 gr. d'oxyde de diphénylène-kétone furent transformés, et de la solution alcaline, après évaporation de l'alcool, cristallisèrent de magnifiques aiguilles blanches.

Le corps lavé à l'eau fut séparé au moyen de l'éther de diphénylèneoxyde qui fond à 80°, et après cristallisation dans du chloroforme, j'obtins de longs prismes complètement blancs, dont le point de fusion était 200°. Cette substance était peu soluble dans l'alcool et le benzol, mais beaucoup dans l'éther. Dans l'alcool, le corps se sépare comme un liquide qui cristallise après un repos de plusieurs heures.

Richter prouva la contenance de ce produit par l'oxydation et la régénération du kétone, ainsi que par l'ébullition avec de l'anhydride acétique; cette dernière réaction sépare le corps en kétone et en méthylènediphénylèneoxyde.



III

Réduction par la poudre de zinc

Ce moyen consiste à faire passer de la vapeur d'oxyde de diphénylène-kétone sur de la poudre de zinc chauffée au rouge. Avec cette manière d'opérer, le rendement est presque quantitatif; cependant il est

à noter que c'est seulement avec de petites quantités variant de 3 à 5 gr. d'oxyde que l'on obtient la quantité théorique de produit réduit. Avec de plus grandes masses, on est exposé à des pertes.

J'ai fait plusieurs essais de réduction dans des cornues, mais les résultats n'ont pas été bons; une partie seulement, qu'on peut évaluer au tiers de la substance, fut réduite, le reste fut retiré au moyen de l'alcool comme oxyde de diphénylènekétone. Cela tient probablement à ce que les parties inférieures étant considérablement surchauffées, la poudre de zinc se rassemble et empêche la chaleur de se propager, et de devenir assez forte pour volatiliser l'oxyde qui se trouve dans la partie supérieure; si l'on met tout le diphénylènekétoneoxyde en bas, les vapeurs ne peuvent traverser une couche relativement épaisse de poudre de zinc.

Le mieux est de chauffer l'oxyde avec dix à quinze fois le poids de poudre de zinc, on a une réduction complète et un rendement presque quantitatif; s'il n'y a pas assez de zinc, il passe facilement du xanthone, ce qui se reconnaît au point de fusion. On sépare les deux corps en les chauffant trois à quatre heures à 180° avec de la potasse alcoolique, qui change seulement le xanthone et le rend soluble dans les alcalis.

Le produit réduit est recueilli, puis redistillé, et on ne prend que ce qui passe à partir de 315°. On fait cristalliser dans l'alcool et l'on obtient des écailles blanches très brillantes. Point de fusion : 100,5°.

Action du brome

En traitant le méthylènediphénylèneoxyde par du brome en quantité calculée, je suis arrivé à obtenir différents dérivés bromés.

Monobromure

L'opération consiste à dissoudre le méthylènediphénylèneoxyde dans du sulfure de carbone rectifié, sans eau, et à ajouter à la solution le brome goutte à goutte; on introduit ce dernier au moyen d'un courant d'acide carbonique.

L'acide carbonique a pour but d'amener le brome en aussi petites quantités qu'on le désire, et en même temps de chasser l'acide bromhydrique qui se forme; car c'est un fait avéré qu'une réaction marche d'autant mieux qu'on réussit à écarter un produit secondaire à mesure qu'il se forme; la chaleur du bain-marie est suffisante. Lorsque tout dégagement d'acide bromhydrique a cessé, l'opération est interrompue; la durée fut à peu près d'une heure et demie; on évapore la solution qui est fortement colorée, et l'on obtient un corps qu'on fait cristalliser dans l'alcool ou l'éther. Il se présente sous la forme d'aiguilles blanches, brillantes, très soyeuses, insolubles dans l'eau bouillante, solubles dans le chloroforme, benzol, alcool chaud et

éther; elles se colorent très rapidement à l'air en violet.

Analyse

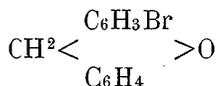
Substance employée 0,118 gr. AgBr 0,085 gr.

Calculé	Trouvé
30,65 %	30,63 %

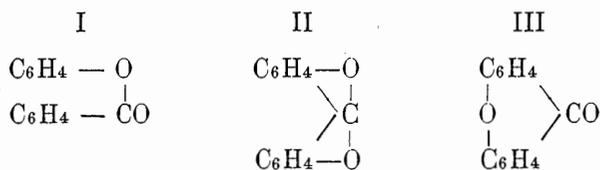
Point de fusion : 155°

Oxydation du dérivé monobromé

Comme le corps contient un groupe CH₂, facilement attaquant, il était intéressant de savoir où le brome s'était placé; si c'était dans le groupe CH₂ ou à la place d'un H du groupe C₆H₄. Dans ce but, je traitai le produit monobromé pendant cinq à six heures avec du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique; après ce laps de temps, je versai la solution dans de l'eau qui précipita une substance; après cristallisation dans l'alcool, j'obtins des aiguilles dont le point de fusion était 130°, correspondant au monobromodiphénylènekétoxyde trouvé par M. Früh; la présence du brome y fut encore constatée. Donc, je puis formuler comme suit la constitution de ce dérivé :



L'oxyde de diphénylène-kétone est un des kétones qui ne se combinent pas avec la phénylhydrazine et l'hydroxylamine. Spiegler avait proposé la constitution I d'un lactone, tandis que Græbe et Fehr proposaient les formules II & III.



D'après la formule lactonique, le diphénylène-kétoneoxyde devait donner, par fusion avec KOH, un acide oxydiphénylcarbonique, tandis qu'il donne le dioxybenzophénone.

Bibromure

Ce corps se forme d'une manière analogue au monobromure; on introduit dans le ballon la quantité calculée de Br et on la dirige dans la solution. On obtient une solution fortement colorée, qu'on met sous l'excicateur avec de la parafine qui absorbe CS₂, on lave le produit à la ligroïne et on fait cristalliser dans l'éther. Le bibromure est moins soluble dans l'éther que le mono.

Il se présente sous forme, non plus d'aiguilles, mais de petits cristaux qui s'étaient groupés en rosettes très distinctes se colorant à l'air.

La détermination du Br a donné

Substance employée 0,227 gr.

AgBr 0,249 gr.

Calculé

Trouvé

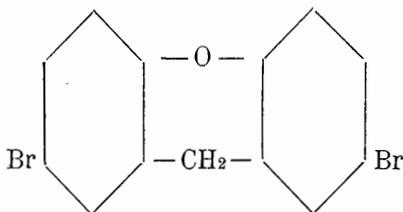
47,05

46,65

Point de fusion : 164°

Oxydation. Le bibromure oxydé comme précédemment donna un kétone bibromé du point de fusion 212°.

M. Græbe en a prouvé la constitution en partant de l'acide salicylique bromé, et eut un corps ayant les mêmes propriétés que le dibromxanthone, et qui est un 2,7, de sorte que je puis donner à mon corps la formule constitutionnelle suivante :



Tribromure

Une molécule de méthylènediphénylèneoxyde fut traitée avec six atomes de brome; la réaction marche

beaucoup plus lentement que pour les deux dérivés précédents, et l'on arrive, après cristallisation, à un corps formé de longues aiguilles blanches se colorant à l'air en rose.

Analyse

Substance employée 0,325 gr. AgBr 0,434 gr.

Calculé	Trouvé
57,27 %	56,80

Point de fusion : 172°

Il faut encore mentionner :

Hexabromure. Se forme à côté de l'heptabromure, tables rhombiques, jaunes, cristallise du benzol, noir-cit à 220–230°, mais n'est pas fondu à 280°.

Heptabromure. Prismes jaunes; on le sépare de l'hexabromure au moyen du chloroforme. Point de fusion 136°, soluble dans l'éther, benzol, CS₂; plus soluble dans HCl^s que l'hexabromure.

Il est à remarquer que les propriétés de dissolution de ces bromures changent; tandis que le monobromure se dissout facilement dans l'éther et l'alcool, cette solubilité diminue avec la quantité de brome contenue dans le corps d'une manière pour ainsi dire régulière.

Entre les points de fusion, on ne remarque pas de régularité.

Action de l'acide sulfurique

J'ai fait de nombreux essais, à différentes températures et avec des acides de concentrations différentes, pour arriver à obtenir des acides sulfoniques.

I. Avec de l'acide sulfurique concentré, à froid, puis au bain-marie et au bain d'huile à 150°, aucune partie du méthylènediphénylèneoxyde n'a été sulfonée.

II. Avec de l'acide sulfurique de 100 %, sur 5 gr. employés une première fois, 1,7 furent sulfonés, et une seconde fois 2,2 gr.

III. Avec de l'acide sulfurique fumant, 5 gr. furent sulfonés et donnèrent la même quantité d'acide sulfonique.

Je suis arrivé à séparer deux acides sulfoniques, dont je vais indiquer le mode de préparation.

Acide monosulfonique

On traite le méthylènediphénylèneoxyde par l'acide sulfurique fumant; il se dissout de suite avec coloration, puis on chauffe au bain de sable à 155° pendant une heure environ, jusqu'à ce que le dégagement des vapeurs blanches soit visible; on obtient une huile brunâtre, qui se dissout complètement dans l'eau avec la même couleur; on neutralise avec du carbonate de Pb et on réprecipite ensuite le Pb par H₂S. La solu-

tion aqueuse est évaporée au bain-marie, jusqu'à ce qu'elle ait une consistance de sirop; on laisse reposer, et ce n'est qu'au bout de plusieurs semaines qu'on voit la masse se prendre et cristalliser en forme de roues.

On peut aussi, pour avoir de suite l'acide libre, traiter avec la quantité théorique calculée d'acide sulfurique, mais c'est plus difficile.

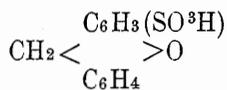
L'analyse a donné

I. Substance employée 0,126 gr. ont fourni 0,2728 gr. de CO² et 0,0437 d'H²O.

II. Substance employée 0,141 gr. ont fourni 0,3067 gr. de CO² et 0,0474 d'H²O.

	Trouvé		Calculé
	I	II	
C	59,04	59,33	59,54
H	3,87	3,74	3,81
O	—	—	24,43
S	12,3	—	12,21

Formule :



Point de fusion : 132°

Sel de calcium

Le sel de Ca se forme en traitant l'acide monosulfonique avec du carbonate de Ca, on chauffe quelque temps à l'ébullition, on évapore et on fait cristalliser. Après quelques jours, on voit se former de petites écailles rosées sur les bords, et peu à peu la masse cristallise.

Détermination de calcium

Substance employée 0,382 gr.	CaO 0,0376 gr.
Trouvé	Calculé
7,02 %	7,11

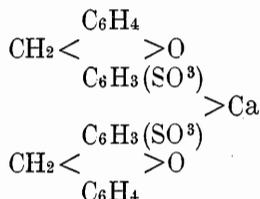
Détermination du soufre

Substance employée 0,412 gr.	BaSO ⁴ 0,3334
Trouvé	Calculé
11,09 %	11,39

Pour l'analyse, le sel fut séché d'abord à 100°, puis on monte pour enlever l'eau de cristallisation, le poids devint constant et j'obtins quatre molécules d'eau.

$$\begin{array}{l} \text{Substance.} 0,247 \text{ gr.} \\ \quad \text{» à } 145^\circ \underline{0,215 \text{ »}} \\ \qquad \qquad \qquad 0,032 \text{ gr. d'H}^2\text{O} \\ \frac{0,032 \times 562}{0,215} = 4 \text{ molécules d'eau.} \end{array}$$

La formule du sel de Ca peut être ainsi construite :



Sel de baryum

Ce sel s'obtient en ajoutant à l'acide monosulfonique du carbonate de Ba; le sel est difficilement soluble dans l'eau, on évapore et l'on fait cristalliser; on obtient une masse pulvérulente à l'œil nu, mais cristalline si on la regarde au microscope; elle est formée d'agglomérations de cristaux.

Le sel de Ba est moins soluble que le sel de Ca.

Détermination du Ba

Substance employée 0,317 gr.	BaSO ⁴ 0,1105
Trouvé	Calculé
20,47 %	20,78 %

Pour l'eau de cristallisation, le poids ne devint constant qu'à 150°, ce qui a donné :

Substance . . . 0,362 gr.	
» à 150° $\frac{0,314}{0,048 \text{ gr. d'H}_2\text{O}}$	$\frac{0,048 \times 659}{0,314} = 5.$

Ce qui donne 5 molécules d'eau de cristallisation pour le sel de Ba.

Oxydation de l'acide sulfonique

L'acide monosulfonique fut oxydé au moyen de l'acide chromique et chauffé quelques heures au bain de sable, le produit obtenu est soluble dans l'eau et donne une huile comme précédemment. Cette huile n'a pas cristallisé, même après un repos de plusieurs semaines.

Acide disulfonique

En élevant la température du bain de sable plus haut que pour l'acide monosulfonique, on obtient aussi une huile soluble dans l'eau, mais d'après les sels de Ca, cet acide est un produit intermédiaire et paraît formé d'un mélange d'acides mono et disulfonique.

En chauffant à 200°, on a encore un produit soluble dans l'eau; mais si l'on ajoute de l'alcool, il se précipite une substance sous forme de poudre blanche cristalline qui, après analyse, se trouva être l'acide disulfonique; en solution, il resta de l'acide monosulfonique.

Il cristallise sous forme de très petites aiguilles. Les sels de barium et de calcium sont solubles, ce qui permet de les séparer de l'excès d'acide sulfurique.

L'analyse a donné :

I. Substance employée 0,173 gr. ont donné 0,2875CO² et 0,0445 d'H²O.

II. Substance employée 0,2035 gr. ont donné 0,3397CO² et 0,0551 d'H²O.

Détermination du soufre

Substance employée 0,323 gr. BaSO⁴ 0,4285 gr.

	Trouvé		Calculé
	I	II	
C	45,32	45,50	45,61
H	2,83	3,00	2,92
S	18,21	—	18,71
O	—	—	32,75

Point de fusion : 148°

Sel de baryum

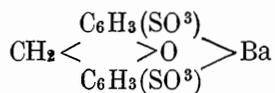
Le sel de baryum ne diffère pas beaucoup de celui de l'acide monosulfonique, cependant il cristallise mieux, il se dépose très lentement et sous forme de petits cristaux en aiguilles.

Détermination du baryum

Substance employée 0,283 gr. BaSO⁴ 0,1373 gr.

Trouvé	Calculé
28,52	28,76

Formule :



Sel de sodium

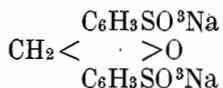
Le sel de Na se forme au moyen du carbonate de Na, il se dépose au bout de quelque temps sous forme de poudre cristalline rose.

Détermination du sodium

Substance employée 0,197 gr. Na²SO⁴ 0,0689 gr.

Trouvé	Calculé
11,30	11,91

Formule :



Action de l'acide nitrique

J'ai fait de nombreux essais avec l'acide nitrique pour obtenir des dérivés nitrés, mais vu le peu de stabilité du groupe CH_2 contenu dans le corps, l'acide nitrique par oxydation en faisait un kétone, et j'obtins des kétones nitrés déjà connus.

J'ai ensuite essayé de procéder inversement, c'est-à-dire de faire le dérivé nitré du diphénylènekétoxyde, et de le réduire de manière à avoir CO changé en CH_2 et NO^2 en NH^2 ; mais les expériences n'ont pas abouti.

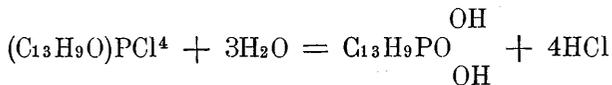
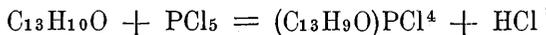
Action du pentachlorure de phosphore

Richter, en chauffant le méthylènediphénylèneoxyde avec du PO^5 , a obtenu un chlorure qui, dans l'eau, donna un acide. J'ai répété l'opération, et voici la marche à suivre : on dissout le méthylènediphénylèneoxyde dans du POCl^3 , on ajoute par petites quantités du PCl^5 . Aussitôt que la réaction a commencé, on chauffe très lentement au bain-marie, ce qui facilite le dégagement d' HCl , on continue jusqu'à ce qu'il ne cristallise plus de PCl^5 par refroidissement. On obtient un liquide fortement coloré en jaune qui s'est pris en une seule masse après refroidissement; ce corps est d'abord traité avec de l'eau, puis dissout dans la soude

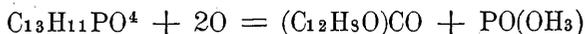
caustique et reprecipité de la solution alcaline au moyen d'H²SO⁴; on obtient un précipité floconneux blanc, on filtre et on fait cristalliser dans l'alcool; j'ai obtenu de longues aiguilles brillantes fondant entre 256-258°.

Wichelhaus et Salzmänn obtinrent par l'action du pentachlorure de phosphore naissant sur le méthylène-diphénylèneoxyde un tétrachlorure.

La formation de l'acide s'explique comme suit :



L'acide nitrique étendu sépare l'éther phosphorique très facilement en PO⁴H³ et carbonyldiphényloxyde.



Les deux sels suivants prouvent que l'acide est bibasique.

Analyse de l'acide

Substance employée 0,172 gr. ont donné CO² : 0,398 et H₂O : 0,0681.

	Trouvé	Calculé
C	63,08	63,41
H	4,39	4,47
Q	—	19,51
P	—	12,60

Sel d'ammonium $(\text{NH}^4)_2\text{C}_{13}\text{H}_9\text{PO}^4$ cristallise dans le vide en larges aiguilles.

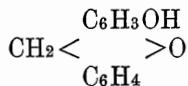
Sel d'argent $(\text{Ag})_2\text{C}_{13}\text{H}_9\text{PO}^2$ se forme au moyen du nitrate d'argent qui donne un volumineux précipité.

Action de la potasse sur l'acide monosulfonique. Dérivé hydroxylé

3 gr. d'acide monosulfonique furent traités dans un creuset d'argent avec de la potasse caustique ; ce n'est qu'après une série de tâtonnements que je suis arrivé à trouver la température à laquelle le produit prenait le mieux naissance.

On fond la potasse dans un peu d'eau et on ajoute par petites quantités l'acide monosulfonique, la masse se boursoufle, se colore fortement en brun, et on chauffe au bain-marie jusqu'à 155-160°. On reprend ensuite par l'eau qui dissout le tout, et on précipite le produit formé au moyen d'un acide (chlorhydrique ou sulfurique); le phénol se dépose après quelques minutes, et mieux à froid qu'à chaud, sous forme de précipité floconneux gris; on le jette sur le filtre, on le lave et on fait cristalliser dans l'alcool ou le benzol. Une autre méthode pour retirer le dérivé hydroxylé est de rendre la solution fortement acide, et avant que le phénol ne se précipite, de traiter le tout par l'éther; celui-ci se colore fortement en jaune, et après séparation des eaux mères, laisse déposer et cristalliser le corps.

Formule :



Point de fusion : 142°

L'analyse a donné

I. Substance employée 0,193 gr. ont donné CO² : 0,557 et H²O : 0,0885.

II. Substance employée 0,213 gr. ont donné CO² : 0,6175 et H²O : 0,0983.

	Trouvé		Calculé
	I	II	
C	78,75	78,54	78,79
H	5,09	5,11	5,04
O	—	—	16,16

Les cristaux sont d'une grande netteté; MM. les D^{rs} Duparc et Le Royer ont eu l'extrême obligeance d'en faire l'analyse géométrique, et ce sont les mesures dues à leur amabilité que je transcris ci-après.

Analyse géométrique

Petits cristaux incolores, transparents, présentant deux types différents : dans le premier, ils sont tubu-

lares aplatis suivant l'axe des z et présentant la face (001) bien développée, tandis que la face (III) est petite; dans le second type, les faces (III) sont développées, tandis que (001) est réduite.

Prisme rhomboïdal droit

$$a : b : c = 0,85773 : 1 : 1,96326$$

Angles des normales

Observé (Goniom. Wallaston)	Calculé
(III) ($\bar{1}\bar{1}$) = 76,20 *	—
(III) ($\bar{1}\bar{1}$) = 87,49 *	—
(III) (001) = 71,30	71,39

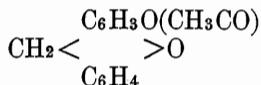
Dérivé acétylé

On traite le dérivé hydroxylé du méthylènediphénylèneoxyde avec 1 1/2 partie d'anhydride acétique et 3/4 partie d'acétate de Na; le tout est chauffé pendant deux à trois heures en tubes scellés de 155-160°; après refroidissement, on ouvre les tubes, aucune pression n'y fut constaté, le produit était complètement solide. On le retire au bain-marie, on évapore pour chasser l'excès d'anhydride acétique, et on traite le résidu par l'alcool, dans lequel il cristallise parfaitement.

Avec de la ligroïne, on obtient de larges cristaux

transparents, limpides, en forme de feuilles. Ils sont solubles dans les dissolvants ordinaires.

Formule :



Point de fusion : 112°

L'analyse a donné

Substance employée 0,291 gr. ont donné CO² : 0,792
et H²O : 0,0112.

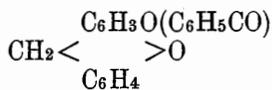
	Trouvé	Calculé pour C ₁₅ H ₁₂ O ₃
C	74,2	75
H	4,26	5
O	—	20

Dérivé benzoylé

Le produit hydroxylé est traité avec du chlorure de benzoyle en tubes scellés à 180°; comme pour le dérivé acétylé, on obtient à l'ouverture des tubes une huile jaunâtre qui, traitée par l'eau, se précipite au fond; on reprend par la ligroïne que dissout cette huile, et laisse insoluble l'excès de chlorure de benzoyle.

Cristallisé dans la ligroïne, on obtient de petites écailles nacrées un peu grises.

Formule :



Point de fusion : 103°

L'analyse a donné

Substance employée 0,302 gr. ont donné CO² : 0,878
et H²O : 0,0124.

	Trouvé	Calculé pour C ₂₀ H ₁₄ O ₃
C	79,30	79,47
H	4,53	4,62
O	—	15,90

Sel de K du phénol

Pour l'obtenir, il suffit de ne pas précipiter une partie du phénol et de laisser cristalliser; on obtient des cristaux jaunâtres en forme de tables. Ils sont solubles dans l'eau.

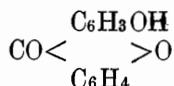
Position du groupe (OH)

Il était assez important de savoir la position du groupe (OH) dans le dérivé hydroxylé; sur le conseil

de M. le prof. Græbe, j'ai traité ce corps en solution dans l'eau par de l'acide chromique; après avoir chauffé plusieurs heures au bain de sable, avec un réfrigérant ascendant, j'obtins un liquide très foncé qui, versé dans l'eau, précipita un corps jaunâtre.

Je filtrai et je fis cristalliser. J'obtins de petits cristaux jaunes, dont le point de fusion était de 146-147°.

D'après la constitution du corps, l'oxydation a dû se porter sur le groupe CH_2 et donner le corps :



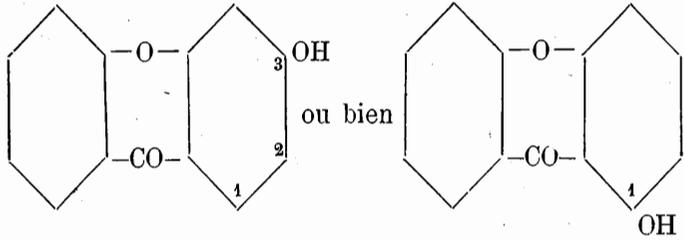
qui est l'oxyxanthone.

C'est ce que l'analyse quantitative me prouva dans la suite.

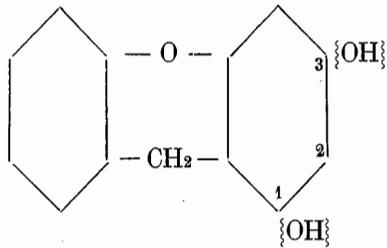
Quant à la position du groupe OH, Græbe, pour la prouver, est parti de l'acide salicylique et de l'acide résorcylique, qui sont traités avec de l'anhydride acétique; il se dégage d'abord de l'acide acétique et de l'anhydride, puis on obtient un corps jaune; on chauffe et l'oxyxanthone distille difficilement.

Græbe conclut que l'oxyxanthone obtenu en partant de la β -résorcine acide et de l'acide salicylique, doit avoir l'hydroxyle dans la position β , donc c'est un dérivé méta.

Si l'oxyxanthone a pour constitution :



mon dérivé peut avoir l'OH à la position (1) ou (3), et se définir comme suit :



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

Le Doyen de la Faculté :

G. OLTRAMARE.

Genève, le 28 avril 1890.

