



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 phénylesalicylique, le diphénylènekétoxyde et leurs dérivés

---

Arbenz, Charles

**How to cite**

ARBENZ, Charles. Recherches sur l'acide phénylesalicylique, le diphénylènekétoxyde et leurs dérivés. Doctoral Thesis, 1889. doi: 10.13097/archive-ouverte/unige:26639

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:26639>

Publication DOI: [10.13097/archive-ouverte/unige:26639](https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:26639)

RECHERCHES,  
SUR  
**L'ACIDE PHÉNYLSALICYLIQUE**  
**le diphénylènekétoneoxyde et leurs dérivés**

---

DISSERTATION

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

PAR

**CHARLES ARBENZ**

de STOLBERG (Prusse rhénane)

---

GENÈVE

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

1889

125000

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

Le doyen de la Faculté des Sciences,

G. OLTRAMARE.

GENÈVE, le 29 avril 1889.

A Monsieur

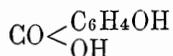
EMMANUEL BOURCART, *étudiant en chimie*

Témoignage d'amitié



## INTRODUCTION

L'acide salicylique, d'après toutes ses réactions, est un corps de fonction mixte, acide bivalent mais monobasique, tout à la fois phénol monoatomique et acide. Sa formule de constitution exprime ce double caractère :



mais avant qu'elle fût bien établie, l'explication des réactions de l'acide avec les bases et surtout des anomalies que présentaient ses éthers, était difficile à donner.

C'est Cahours (1) qui, à l'occasion de son travail classique sur l'huile de Gaulthéria, observa le premier que les éthers de l'acide salicylique ont la propriété remarquable et singulière d'entrer, quoique par leur composition ils soient des corps neutres, en combinaison avec des bases et de former des sels métalliques en proportions déterminées. De même vis-à-vis du chlore et du brome, ils présentaient des réactions qui différaient de celles d'autres éthers : ce n'est pas l'hydrogène du radical alcoolique, mais celui de l'acide salicylique qui est remplacé avec formation d'acide chlor- ou bromsalicylique.

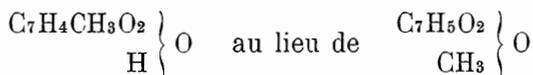
Gerhardt (2) essaya d'expliquer ces relations particulières, se plaçant au point de vue de sa théorie des types.

(1) *Ann. de chim et de phys.* (3), t. 10, 340.

(2) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. 45, 93

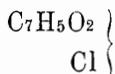
Il supposa que ces éthers ne sont pas à considérer comme une molécule d'eau, dans laquelle les deux atomes d'hydrogène sont remplacés, l'un par le groupe de salicyle, l'autre par celui de méthyle ou d'éthyle. Ils représentaient plutôt une molécule d'eau dans laquelle un seul atome d'hydrogène est remplacé par le groupe de salicyle, qui lui-même contient déjà un groupe méthyle.

Il admettait donc la formule :



D'après lui, le salicylate de méthyle serait donc l'oxyde d'hydrogène et de méthylsalicyle, le méthylsalicylate de potasse de Cahours celui de potassium et de méthylsalicyle. Or, comme dans les acides l'hydrogène basique, ou dans les sels le métal, peut être remplacé par des restes d'acides, les éthers salicyliques doivent fournir des combinaisons semblables. En effet, Gerhardt obtenait facilement le benzoyl- et le cuminylsalicylate de méthyle, en laissant réagir les chlorures de ces acides sur les éthers. De même il observait la formation de chlorure de salicyle par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide salicylique.

Il lui attribuait la formule :



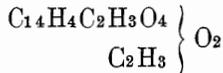
Drion <sup>(1)</sup> vint confirmer cette manière de voir de Gerhardt par la préparation de l'éthylsuccinate de salicyle.

Aussi Cahours <sup>(2)</sup> lui-même se rallia à cette opinion de

<sup>(1)</sup> *Compt. rend.*, 39, 422.

<sup>(2)</sup> *Id.* 39, 256.

Gerhardt, et il en trouva une nouvelle preuve par ce fait que dans les éthers on peut remplacer un atome d'hydrogène par un radical alcoolique. En faisant réagir l'iodure d'éthyle sous pression sur le méthylsalicylate de potassium, il obtint des combinaisons neutres qui furent saponifiées et donnèrent des salicylates. Elles étaient donc du type :



et il semblait prouvé que l'acide salicylique est un acide bibasique, tout aussi bien que l'acide lactique, de constitution analogue.

Pendant Kolbe <sup>(1)</sup> avait démontré que, quant à l'acide lactique, cette opinion était erronée, et par ceci même il se vit obligé d'examiner à fond la question de la basicité de l'acide salicylique. Il s'agissait surtout de trancher celle de savoir si l'huile de Gaulthéria serait un acide éthérifié dans l'oxhydrile du noyau salicylique, comme l'avait voulu Gerhardt, ou dans le carboxyle <sup>(2)</sup>.

Il essaya de précipiter par un acide le salicylate de méthyle du gaulthérate de potasse, mais il n'obtint que le salicylméthoxyde.

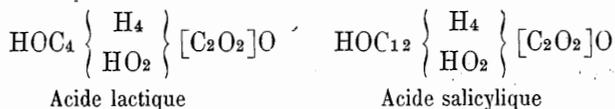
Pour expliquer ce fait, il recourut à une transposition moléculaire : d'après lui l'acide méthylsalicylique hydroxylé ne serait pas stable; au moment d'être précipité, il se décomposerait de manière que l'atome d'hydrogène basique et le méthyle contenu dans le radical changeraient de place. Le procédé inverse aurait lieu pour la combinaison du salicylméthoxyde avec le potassium.

Kolbe reconnut donc avec justesse que l'huile de Gaul-

<sup>(1)</sup> *Lieb. Ann.*, 109, 27.

<sup>(2)</sup> *Lieb. Ann.*, 115, 173.

théria n'est que l'éther méthylique de l'acide salicylique. Celui-ci lui-même n'est qu'un acide oxyphénylcarbonique, correspondant à l'acide oxyéthylcarbonique, l'acide lactique.



Pour expliquer cependant sa combinaison avec une base, il ne pouvait pas se passer d'une transposition moléculaire. Par réduction de l'acide chlorsalicylique il croyait avoir trouvé un acide isomère de l'acide benzoïque, l'acide salylique.

Peu de temps plus tard, Saytzeff <sup>(1)</sup> démontra que l'acide anisique est l'acide méthylparaoxybenzoïque et non l'acide méthylsalicylique.

Par ce fait, il devint impossible de soutenir que la combinaison de l'huile de Gaulthéria avec la potasse était le méthylsalicylate de potasse. On pouvait au contraire s'attendre à ce que l'acide méthylsalicylique serait un acide semblable à l'acide anisique, et dans ses réactions aussi stable que lui.

Le gaulthérate de potasse a donc la formule :



Ce fut Græbe <sup>(2)</sup>, [et en même temps Kraut <sup>(3)</sup>], qui démontra la justesse de ce raisonnement. Il prépara l'éther salicyldiméthylque en partant de l'essence de Gaulthéria en

<sup>(1)</sup> *Ann.*, 127, 129.

<sup>(2)</sup> *Ann.*, 136, 125, 139, 137.

<sup>(3)</sup> *Zeitschr. f. pract. Chem.*, 1865, 585.

la traitant en vase clos avec de la potasse et de l'iodure de méthyle. Il saponifia ensuite cet éther par ébullition avec de la potasse. Celle-ci n'attaqua le groupe anisol qu'à la température de la fusion, tandis qu'elle saponifia facilement le groupe éther en solution chaude. Il obtint ainsi l'acide méthylsalicylique.

En traitant l'essence de Gaulthéria à 220° avec le sodium et l'acide carbonique pour arriver à un acide oxyphthalique, Græbe <sup>(1)</sup> observa qu'il se forme du méthylsalicylate de sodium, mais pas d'acide oxyphthalique. Il reprit alors l'expérience avec le sodium seul, et il remarqua que l'acide carbonique n'était pour rien dans la formation de l'acide méthylsalicylique, dont il obtenait un rendement d'environ 18 %.

La question de la constitution des acides éther-salicyliques était donc définitivement tranchée, et dès lors ils furent préparés en grand nombre avec des radicaux saturés et non saturés. On connaît dans la série orthooxybenzoïque outre l'acide méthylsalicylique les acides éthyl-, isopropyl-, allyl- et éthylènesalicylique.

Rotschy <sup>(2)</sup> prépara l'acide méthylsalicylique en partant de l'anisidine. Par la réaction de Sandmeyer, il obtint le nitrile qu'il saponifia ensuite. Le rendement était de 45 %.

L'acide salicylique substitué par un radical aromatique n'était cependant pas connu, apparemment parce qu'on ne réussissait pas à y introduire directement ces groupes. Pour l'obtenir, Græbe <sup>(3)</sup> transforma l'éther phénylé par le sodium. Il prépara ainsi l'acide phénylsalicylique, dont le

<sup>(1)</sup> *Ann.*, 142, 327.

<sup>(2)</sup> *Dissertation*, Genève, 1888.

<sup>(3)</sup> *Ber. d. d. chem Ges.*, 21, 501.

caractère chimique et les principaux dérivés vont être décrits comme suit.

Qu'il me soit permis ici d'exprimer toute ma reconnaissance à M. le professeur Græbe, pour les bons conseils qu'il m'a donnés et pour le bienveillant intérêt qu'il m'a témoigné pendant que j'ai travaillé dans son laboratoire.

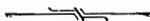


# RECHERCHES

SUR

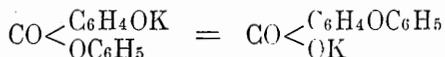
## L'ACIDE PHÉNYLSALICYLIQUE, LE DIPHÉNYLÈNEKÉTOXOXYDE

ET LEURS DÉRIVÉS



### Acide phénylsalicylique

Le procédé appliqué par Græbe consiste à préparer le sel de sodium de l'éther phénylé de l'acide salicylique qui, porté à une haute température, se transforme en phénylsalicylate de potasse.



Dans un petit vase muni d'un tube de réfrigérant, on porte l'éther phénylé, le salol, à une température de 280°. Il fond et commence à entrer en ébullition. On jette alors par le tube la quantité calculée de sodium (un atome pour une molécule de salol) en très petits morceaux et à mesure qu'il se dissout dans le liquide. Le premier morceau provoque une réaction des plus vives, l'hydrogène dégagé s'enflamme avec légère explosion, et des vapeurs de phénol sont projetées hors du tube. Dès que la réaction se

ralentit, on continue à introduire du sodium, de manière que la réaction dure pendant environ une heure. Vers la fin, on élève la température à 300-310°.

On refroidit alors rapidement le petit ballon, pour que le produit fondu s'en détache; on dissout le sodium non attaqué dans un peu d'alcool, et on fait digérer le tout dans l'eau chaude, qui laisse comme résidu une résine brune. On laisse bien déposer la solution qui, à cause du goudron, filtrerait mal. On jette alors sur un filtre et on ajoute de l'acide chlorhydrique.

L'acide phénylsalicylique est précipité parfois sous forme de petits cristaux, le plus souvent cependant enveloppé dans une masse considérable de phénol. Il se solidifie lentement. Pour le purifier, dans ce cas, on le fait bouillir avec le carbonate de baryum, on sépare la solution refroidie du phénol par filtration, et on précipite par l'acide chlorhydrique. L'acide, qui d'abord est laiteux, cristallise au bout de quelque temps en petites lames transparentes et incolores. Cristallisées à plusieurs reprises dans l'eau chaude, elles montrent un point de fusion constant, 113°. L'acide fond aussi sous l'eau.

Il est insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau chaude. Il se dissout facilement dans l'éther, la benzine, peu dans le chloroforme et le sulfure de carbone, d'où il cristallise en grands cristaux bien caractérisés. Il est peu soluble dans l'acide acétique. C'est un acide énergique, qui décompose les carbonates des métaux alcalins.

Il distille à 355° avec légère décomposition en diphénylènekétoxyde. Distillé avec de la baryte, il se transforme en diphényloxyde; avec le sesquichlorure de fer en solution alcoolique il ne montre pas de réaction, l'hydrogène de l'oxyhydrile du phénol étant remplacé par un radical.

Quant au rendement que donne ce procédé, il varie de

20 à 25 % du salol appliqué, il ne put pas être augmenté malgré plusieurs essais entrepris à cet égard. La réaction, — comme on l'a observé aussi pour l'acide méthylsalicylique, — marche mieux avec de petites quantités, et plus la quantité du salol soumis à la réaction est grande, moins est bon le rendement. On opère le plus avantageusement avec dix grammes.

Ce faible rendement s'explique d'une part par la grande violence de la réaction qui provoque une décomposition complète d'une partie du salol en acide carbonique, eau et phénol, d'autre part, par une transformation partielle du salol en diphénylène-kétoneoxyde. En effet, on n'a qu'à distiller le salol pour le transformer en diphénylène-kétoneoxyde (1). On constate la présence de ce dernier si l'on fait passer des vapeurs d'eau sur les résidus insolubles dans l'eau.

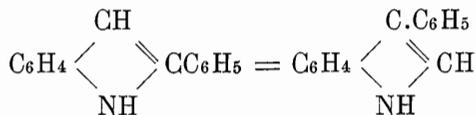
Lorsque le sodium réagit à une température de 120-160°, et que, plus tard, on élève cette dernière à 300°, la formation de l'acide n'a plus lieu.

La réaction marche aussi avec le potassium, elle est cependant tellement violente qu'à 180° déjà le salol est carbonisé en partie. Ce fait semble digne de remarque, si l'on tient compte de quelle manière différente réagissent le potassium et le sodium dans des cas très analogues de la préparation de l'acide salicylique.

Quant à la réaction par laquelle le salol se transforme en acide phénylsalicylique, il n'y a pour l'expliquer que le moyen de recourir à une transposition moléculaire du groupe phénylique, phénomène pas du tout rare dans la série salicylique, et non pas isolé en dehors d'elle. Si l'on se représente, par exemple, la transformation bien

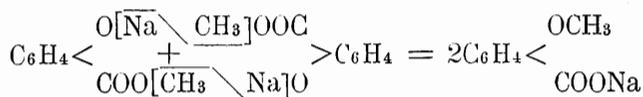
(1) *Journ. f. pract. Chem.*, 1885, vol. 4.

connue du benzil en acide diphénylglycolique, celle de la diphénylacétoxime en benzanilide <sup>(1)</sup>, ou enfin celle du pr-3-phénylindol en pr-2-phénylindol par l'action du chlorure de zinc, observée récemment par E. Fischer <sup>(2)</sup> :

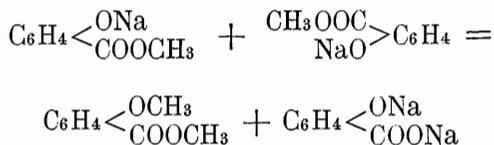


cette supposition paraît acceptable, quoiqu'elle ne puisse être admise que comme explication provisoire.

Græbe <sup>(3)</sup>, pour la transformation de l'huile de Gaulthéria en méthylsalicylate de soude indiqua l'équation suivante :



il avait obtenu en même temps de l'acide salicylique et de l'éther biméthylsalicylique; la formation de ces corps vient à l'appui de l'équation précédente et s'explique par un procédé analogue :



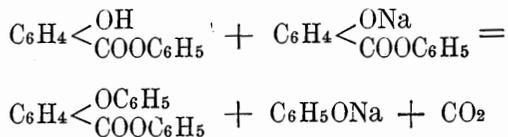
Dans la préparation de l'acide phénylsalicylique, cette observation n'a pas été faite; l'acide salicylique n'est pas stable à une température au-dessus de 280°.

<sup>(1)</sup> *Ber.*, 19, 988.

<sup>(2)</sup> *Id.*, 21, 1812.

<sup>(3)</sup> *Ann.*, 142, 327.

On pourrait admettre aussi une réaction analogue à celle que l'on observe pour la transformation du monosalicylate de potassium en diparaoxybenzoate de potassium :

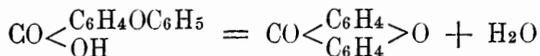


L'éther phénylsalicylique phénylé serait saponifié ensuite par l'eau qui se dégage par la formation du diphénylène-kétoneoxyde.

Ce qui parle en faveur de cette interprétation, c'est l'observation que l'acide ne se forme pas quand on opère à 150°, c'est-à-dire quand on transforme tout le salol en sel de sodium, de sorte qu'il n'y ait plus de salol libre quand la température monte, et qu'il n'y a qu'une partie du sodium qui entre en réaction.

On pourrait enfin établir un mode de formation par l'intermédiaire des acides compliqués que Klepl (1) a observés comme produits secondaires de la distillation du paraoxybenzide, qui fournit l'éther phénylparaoxybenzoïque phénylé, explication oisive aussi longtemps que ces produits n'auront pas été trouvés dans les résidus de la fusion.

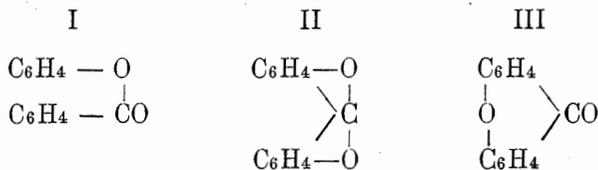
Une des propriétés caractéristiques de l'acide phénylsalicylique est la facilité avec laquelle il dégage une molécule d'eau et se transforme en diphénylène-kétoneoxyde, tout comme l'acide salicylique lui-même produit le salicylide (2), ou l'acide benzoylbenzoïque l'antraquinone.



(1) *Journ. f. pract. Chem.*, 28, 200.

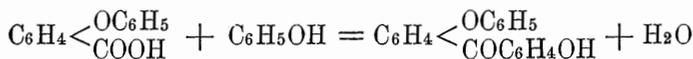
(2) *Ann.* 163, 220.

C'est par cette réaction que la constitution de ce corps, et en même temps celle des combinaisons du groupe euxanthonique, est approximativement établie (voyez page 43). Comme l'oxyde du diphenylènekétone ne se combine pas avec la phénylhydrazine, ni avec l'hydroxylamine, Spiegler (1) avait mis en avant la constitution I d'un lactone, tandis que Græbe et Fehr (2) proposaient les formules II et III.



D'après la formule lactonique, le diphenylènekétoneoxyde devrait donner, par la fusion potassique, un acide oxydiphénylcarbonique, tandis qu'il donne le dioxybenzophénone.

Lorsqu'on traitait l'acide phénylsalicylique mélangé avec une molécule de phénol par le chlorure de zinc à 130°, pendant douze heures environ, on s'attendait à la formation de l'éther phénylé de l'orthodioxybenzophénone, par analogie avec l'acide salicylique (3).



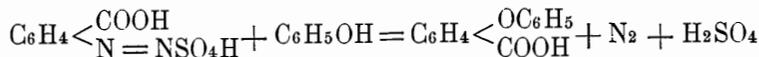
Cette réaction n'a cependant pas lieu. Le chlorure de zinc, tout en dégagant une molécule d'eau de l'acide phénylsalicylique, n'opère pas la condensation avec le phénol.

(1) *Ber.* 17, 807.

(2) *Id.* 19, 2607.

(3) *Id.* 16, 2298.

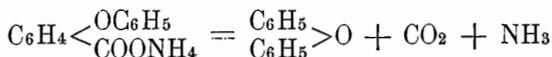
Peu de temps après Græbe, P. Griess (1) publia une autre manière de préparer l'acide phénylsalicylique. Il part du sulfate de l'acide diazobenzoïque qu'il décompose par le phénol :



### Sels de l'acide phénylsalicylique

L'acide phénylsalicylique est un acide monobasique qui forme des sels bien caractérisés.

*Le sel d'ammonium* s'obtient par neutralisation. Il cristallise sans eau en longues prismes rhomboédriques très solubles dans l'eau. Si on le chauffe en solution aqueuse, il se décompose en acide et en ammoniacque. Il se liquéfie vers 130°; par une distillation répétée on obtient une huile qui passe à 248—250°, et qui ne tarde pas à se prendre en longues aiguilles, p. d. f. 28°. Elles ne contiennent plus d'azote, et l'analyse démontre qu'il y a formation de diphényloxyde.



*Analyse:*

Subst. = 0,2615

CO<sub>2</sub> = 0,8093

H<sub>2</sub>O = 0,1394

Trouvé :

Calculé pour  $\text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\rangle \text{O}$  :

C % = 84,41

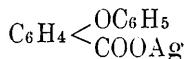
84,71

H % = 5,92

5,88

(1) *Ber.* 21, 981.

*Le sel d'argent* s'obtient par double décomposition du sel d'ammonium par le nitrate d'argent. Il forme des flocons blancs, très peu solubles dans l'eau. Il correspond à la formule :



*Le sel de potassium* cristallise de sa solution en grands rhomboédres d'un éclat mat. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Séché sur l'acide sulfurique, il contient une demi-molécule d'eau qu'il perd à 140°.

*Analyse :*

Subst. = 0,5529

H<sub>2</sub>O = 0,0198

Trouvé :

Calculé pour  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{COOK} \end{matrix} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} :$

H<sub>2</sub>O % = 3,58

3,45

*Le sel de sodium* cristallise en fines aiguilles enchevêtrées, très solubles dans l'eau. Elles ne contiennent pas d'eau de cristallisation.

*Le sel de calcium* fut obtenu en faisant bouillir l'acide avec le carbonate de chaux. Il cristallise d'une solution aqueuse et chaude en aiguilles, qui forment des faisceaux et qui contiennent deux molécules d'eau. Elles n'en dégagent les dernières traces qu'à 185°.

*Analyse :*

Subst. = 0,6383

H<sub>2</sub>O = 0,0454

CaO = 0,0718

Trouvé :

Calculé pour  $(\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{COO} \end{matrix})_2 \text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} :$

H<sub>2</sub>O % = 7,11

7,18

Ca % = 8,03

7,97

*Sel de baryum.* Si l'on fait bouillir l'acide avec le carbonate de baryum, le phénylsalicylate de baryum ne cristallise pas, mais à mesure que l'eau s'évapore, il se dépose comme substance résineuse. Préparé d'un acide qui avait été obtenu par décomposition du sel de calcium, qu'on avait recristallisé à plusieurs reprises, il ne cristallisait pas non plus. On le lave avec un peu d'alcool froid, et on cristallise le sel à plusieurs reprises dans l'eau chaude. On l'obtient maintenant en fines aiguilles blanches, groupées en mamelons. Elles sont plus solubles dans l'eau que le phénylsalicylate de calcium, solubles aussi dans l'alcool. Il contient une molécule d'eau qu'il perd à 160°.

*Analyse :*

Subst. :	= 0,2490 (séch <sup>é</sup> à l'air)	H <sub>2</sub> O = 0,0085
	= 0,1327 ( » 160°)	BaSO <sub>4</sub> = 0,0518

Trouvé :	Calculé pour	$(C_6H_4 \begin{matrix} OC_6H_5 \\ \diagdown \\ COO \end{matrix})_2 Ba + H_2O :$
H <sub>2</sub> O % = 3,41		3,11
Ba % = 23,67		23,58

### Éther phénylsalicylméthylque

Cet éther s'obtient en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution de l'acide dans l'alcool méthylique absolu. Pour ceci, l'acide dissous dans l'alcool est chauffé au réfrigérant ascendant. On dirige alors dans le ballon où l'on opère, l'acide chlorhydrique gazeux. Lorsque l'alcool est saturé, on arrête la réaction, on laisse refroidir et on précipite par l'eau, après avoir distillé l'excès d'alcool. L'éther se dépose sous forme d'une huile jaune,

limpide. On la lave au carbonate de soude d'abord, puis à l'eau froide. Soumise à la distillation, elle passe au-dessus de 360°. Fortement refroidie, elle ne cesse pas de rester liquide. Elle a une odeur de géranium et un goût des plus amères.

*Analyse :*

Subst. = 0,2021

CO<sub>2</sub> = 0,5470

H<sub>2</sub>O = 0,0997

Trouvé :

C % = 73,81

H % = 5,48

Calculé pour C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\left\langle \begin{array}{l} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right.$  :

73,67

5,28

### Éther phénylsalicyléthylique

On l'obtient de la même manière que le précédent. Il est également liquide et il distille au-dessus de 360° sans décomposition. Dans un mélange réfrigérant, il ne peut être solidifié; il ne passe pas avec les vapeurs d'eau.

*Analyse :*

Subst. = 0,1960

CO<sub>2</sub> = 0,5528

H<sub>2</sub>O = 0,1052

Trouvé :

C % = 73,91

H % = 5,95

Calculé pour C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\left\langle \begin{array}{l} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$  :

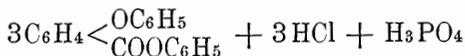
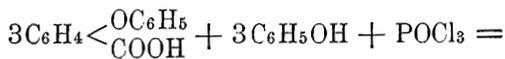
74,37

5,79

## Éther phénylsalicylphénylique

L'acide chlorhydrique ne produit pas de combinaison d'un acide avec un phénol. Il faut recourir pour cela à un moyen plus efficace, tel que les chlorures de phosphore, l'oxychlorure de soufre, le bisulfate de soude, etc. Le procédé le plus avantageux a été indiqué par Nencki et Rasin-sky (1).

On mélange trois molécules d'acide phénylsalicylique avec trois molécules de phénol et on chauffe dans un petit ballon au bain d'huile à 135°. Puis on ajoute, goutte par goutte, une molécule d'oxychlorure de phosphore. Il se produit une vive réaction, et il se dégage des vapeurs d'acide chlorhydrique. Celle-ci terminée, on laisse lentement refroidir à 115°, et on maintient à cette température pendant une demi-heure. Le produit est versé alors dans l'eau. Il s'est formé deux couches superposées: la couche supérieure contient l'éther phénylé, l'inférieure l'acide phosphorique, qui reste dans le ballon. L'éther s'est formé d'après l'équation suivante:



La réaction a lieu de la même manière dans une solution benzinique; on distille alors la benzine.

(1) *Journ. f. pract. Ch.*, 25, 282; 26, 62.

Dans l'eau, l'éther se dépose sous forme d'une huile rouge. Il contient de petites quantités de phosphite tri-phénylé  $P(OC_6H_5)_3$ , corps huileux et qui est plus soluble dans l'alcool que l'éther. Celui-ci se solidifie bientôt. On le lave alors avec une solution de carbonate de soude puis à l'eau froide, et on le cristallise plusieurs fois dans l'alcool étendu. Il représente de petites aiguilles jaunâtres qui fondent à  $109^\circ$  et sous l'eau. Par les alcalis, il n'est saponifié que difficilement, même en solution alcoolique. Il bout sans décomposition au-dessus de  $360^\circ$  et ne passe pas avec les vapeurs d'eau. Il est facilement soluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine, insoluble dans l'eau.

*Analyse :*

Subst. = 0,2188

$CO_2$  = 0,6320

$H_2O$  = 0,0968

Trouvé :

Calculé pour  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OC}_6H_5 \\ \text{COOC}_6H_5 \end{matrix}$  :

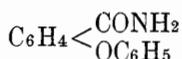
C % = 78,79

78,63

H % = 4,97

4,83

### Phénylsalicylamide



Cette combinaison, qui cristallise très bien, s'obtient de la manière suivante :

L'éther méthylique ou éthylique est dissout dans l'alcool chaud. On y ajoute, quand la solution s'est refroidie, un excès d'ammoniaque en solution aqueuse et concentrée, mais

on prend soin que l'éther reste en solution. On laisse reposer le tout pendant vingt-quatre heures, puis on précipite par de l'eau ammoniacale. Il se forme des cristaux blancs, qui par leur enchevêtrement forment une pâte qu'on filtre et qu'on lave à l'eau froide.

On la cristallise dans l'alcool où elle se dépose en magnifiques prismes légèrement jaunes; elles ont un point de fusion de 131°.

L'amide est peu soluble dans l'eau chaude, davantage dans la benzine et le chloroforme, très soluble dans l'éther et le sulfure de carbone. Il distille sans se décomposer (traces d'ammoniaque) et à froid il n'est attaqué ni par les acides ni par les alcalis. A chaud il y a décomposition en acide et en ammoniaque. L'amide se forme aussi par distillation du phénylsalicylate d'ammonium, mais dans ce cas il contient toujours du diphényloxyde.

*Analyses:*

Dosage d'azote

Subst. = 0,2103

v = 12,5 cm<sup>3</sup>

t = 22°

b = 726 mm

Combustion

Subst. = 0,1719

CO<sub>2</sub> = 0,4611

H<sub>2</sub>O = 0,0775

Trouvé:

Calculé pour  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OC}_6H_5 \\ \text{CONH}_2 \end{matrix}$ :

N % = 6,39

6,59

C % = 73,16

73,24

H % = 5,01

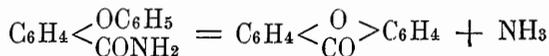
5,16

Si, sur l'amide dissous dans le sulfure de carbone, on fait réagir du brome, il n'y a pas de réaction, même à

chaud. Si on laisse réagir le brome directement, celui-ci est absorbé très vivement, mais il est impossible de séparer un corps cristallisable du produit obtenu. L'idée, appliquée par A. W. Hofmann à la préparation de l'anisidine (1), d'arriver de cette manière à un diphényloxyde monoamidé devait être donc abandonnée. Le résultat restait le même quand on suspendait l'amide dans une solution potassique. Il est probable que le brome remplace non seulement un atome d'hydrogène du groupe amido, mais aussi en même temps plusieurs atomes des groupes phényle et phénylène.

Quand on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec dans l'amide porté à 140°, il n'y a pas de réaction; il se forme cependant le chlorhydrate très peu stable. La température fut alors élevée à 220°. Une partie du produit fut entraînée par le courant et se déposa dans le tube abducteur du réfrigérant. Elle fut cristallisée, ainsi que le résidu, dans l'alcool, mais ni l'un ni l'autre ne contenaient d'azote. Ils présentaient les aiguilles caractéristiques du diphénylènekétoxyde, fondant à 168°.

Il y a donc élimination d'une molécule d'ammoniaque, cependant pas comme cela a lieu pour la salicylamide avec condensation de deux molécules en imide, mais plutôt comme l'indique l'équation suivante:



Le pentoxyde de phosphore, qui transforme le salicylamide en salicylonitrile, réagit autrement sur le phénylsalicylamide. L'amide, sous forme d'une poudre sèche, est

(1) *Ber.*, 18, 2734.

mélangé avec trois fois son poids d'acide phosphorique anhydre. On le chauffe alors dans une petite cornue disposée verticalement. La masse se boursoufle et noircit. De cinq grammes d'amide, on obtint quelques gouttes d'une liqueur claire, qui ne contenait plus d'azote et qui n'était que le diphénylènekétoneoxyde.

### Action de l'acide chlorhydrique, iodhydrique, etc., sur l'acide phénylsalicylique

Il était à prévoir que l'acide phénylsalicylique, dérivé du diphényloxyde, serait très stable. On sait que tous les moyens pour scinder celui-ci, voire même la distillation sur la poudre de zinc, restent sans effet. Tandis que les acides salicyliques qui sont substitués par un radical alcoolique, sous l'influence d'un moyen réducteur, tel que l'acide iodhydrique, sont scindés en acide salicylique et en iodure alcoolique <sup>(1)</sup>, l'acide phénylsalicylique résiste à ce réactif. Il fut chauffé avec trois fois son poids d'acide iodhydrique concentré pendant quatre heures à 120° en tube scellé. Il se transforma en petite quantité en diphénylènekétoneoxyde. A 180°, une transformation complète fut réalisée. Les acides brom- et chlorhydrique réagissent dans le même sens, mais plus lentement.

L'eau reste sans influence, même à une température de 280°.

Si l'on introduit l'acide dans la potasse caustique fondue, il est scindé en phénol et en acide salicylique, qui se décompose lui-même en acide carbonique et en phénol.

(1) *Ann.*, 139, 142.

## Réaction du pentachlorure de phosphore sur l'acide phénylsalicylique

Une molécule d'acide pulvérisé et sec est mélangée avec une molécule de pentachlorure de phosphore. Il s'engage bientôt une vive réaction. Le produit devient liquide avec dégagement d'acide chlorhydrique. Celle-ci terminée, on distille l'oxychlorure formé. Si alors on chauffe plus haut, au-dessus de 300°, un liquide passe. Il ne contient pas de chlore et ce n'est que le diphénylènekétoxyde.

Dans un autre essai, la réaction a eu lieu dans une atmosphère d'acide carbonique et l'oxychlorure de phosphore qui s'est formé a été distillé sur le bain-marie sous pression diminuée. Puis le contenu du ballon a été traité par le chloroforme: même résultat. Il en ressort que le chlorure, pourvu qu'il se forme, se décompose par la chaleur.

Enfin la réaction a été opérée à une température au-dessous de zéro. Elle avait lieu avec beaucoup de vivacité encore. Il se forma une huile jaunâtre très mobile, qu'on agitait avec de l'eau glacée pour la séparer des produits phosphoriques dus à la réaction. A l'air, elle émit des vapeurs d'acide chlorhydrique; elle ne pouvait pas être séchée sans décomposition et se transforma peu à peu en acide.

L'oxychlorure de phosphore donne le même résultat.

Le phénylsalicylchlorure présente donc un caractère très peu stable et partage cette propriété avec les autres chlorures de la série salicylique. La préparation n'offre pas les difficultés de celle du chlorure de salicyle, mais, en revanche, il est impossible de purifier le produit obtenu et surtout de le distiller. Cette même observation a été faite

par Cahours pour le chlorure de salicyle, qui se décompose en chlorure d'o-chlorbenzyl et en chlorure de salicyle, et pour le chlorure de l'acide méthylsalicylique et le chlorure d'anisyle.

## Phénylsalicylanilide

Si l'on dissout une molécule d'aniline dans une molécule d'acide phénylsalicylique et que l'on distille le liquide après l'avoir chauffé pendant une heure à 130-140° au bain d'huile, il y a une forte carbonisation. Il passe en petite quantité un liquide d'une consistance résineuse, mélange d'aniline et d'acide.

L'anilide s'obtient cependant avantageusement d'après la méthode suivante :

On chauffe un mélange d'aniline et d'acide phénylsalicylique à 110°, et on ajoute goutte par goutte la quantité calculée de trichlorure de phosphore. Puis on porte la température à 130°. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on verse le produit dans de l'eau, où un corps jaunâtre liquide se dépose. Il est lavé à l'acide chlorhydrique dilué, au carbonate de soude et à l'eau froide, ensuite il est cristallisé d'alcool. On obtient de longues aiguilles incolores rangées en faisceaux. Elles fondent à 97°.

L'anilide est insoluble dans la ligroïne, peu soluble dans l'eau, très soluble dans le sulfure de carbone, la benzine, l'éther et le chloroforme. L'acide sulfurique concentré la dissout à froid sans la décomposer; l'eau la précipite de cette solution. Chauffée avec les alcalis elle ne se décompose que lentement. Avec les vapeurs d'eau elle ne passe pas. Elle distille sans s'altérer.

Chauffée avec le chlorhydrate d'aniline à 150° elle reste

inattaquée. L'acide chlorhydrique gazeux est absorbé et forme avec elle un sel peu stable.

*Analyse :*

Subst. = 0,2102

v = 9,4 cm<sup>3</sup>

t = 21,5<sup>0</sup>

b = 728 mm.

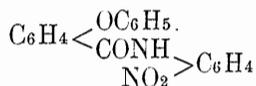
Trouvé :

Calculé pour  $C_6H_4 \begin{matrix} < OC_6H_5 \\ < CONHC_6H_5 : \end{matrix}$

N % = 4,89

4,84

### Phénylsalicyl-o-nitranilide



Elle se prépare de la même manière que la précédente.

Trois molécules d'acide et trois d'o-nitranilide sont bien mélangées et chauffées à 130°. On ajoute lentement un tiers de molécule de trichlorure de phosphore, et l'on finit par porter la température à 150°. Le produit de la réaction est alors versé dans l'eau, il ne se solidifie pas, et forme une huile jaunâtre. Lavé à l'alcool étendu, il se prend en cristaux que l'on recristallise plusieurs fois dans l'alcool pour les purifier. On obtient de fines aiguilles jaunes, qui fondent à 121°, mais non sous l'eau. Elles sont insolubles dans l'eau et la ligroïne, facilement solubles dans tous les autres dissolvants. Elles distillent sans décomposition. Avec les vapeurs d'eau elles ne passent pas.

*Analyse :*

Subst. = 0,3921

$v = 30,7 \text{ cm}^3$

$t = 20^\circ$

$b = 723 \text{ mm.}$

Trouvé :

Calculé pour  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{CONHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \end{matrix}$  :

$\text{N} \% = 8,53$

8,38

Pour réduire ce corps, on le pulvérise bien et on le chauffe au bain-marie avec l'étain granulé (trois atomes) et avec l'acide chlorhydrique concentré. Une vive réaction a lieu, mais le produit, sel double de chlorure d'étain et du chlorhydrate d'une base anhydre, n'entre pas en solution. Il est complètement insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique. Il forme une résine jaune, presque liquide, et qui enveloppe facilement la nitranilide pas encore attaquée. Pour que la réduction soit complète il faut donc broyer ce corps à plusieurs reprises.

Il est soluble dans l'alcool. Il n'y cristallise pas ; par l'eau il est précipité sous forme de flocons jaunes. Un dosage d'azote donna les chiffres suivants :

Subst. = 0,1336

$v = 6,7 \text{ cm}^3$

$t = 18^\circ$

$b = 730,2 \text{ mm.}$

Trouvé :

Calculé pour  $(\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OHCl})_2\text{SnCl}_4$  :

$\text{N} \% = 5,57$

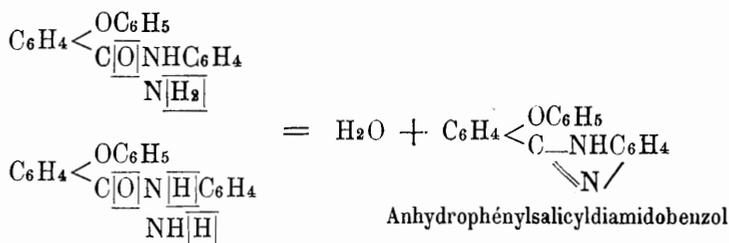
6,19

Comme ce sel suspendu dans l'eau n'est pas décomposé par l'hydrogène sulfuré, on le dissout dans l'alcool et on précipite l'étain. On obtient une solution jaune qui montre une fluorescence bleuâtre et très distincte. L'alcool est alors distillé, le chlorhydrate est décomposé par la soude, et la

base est précipitée par l'eau. Le liquide laiteux est agité avec l'éther, cette solution est séchée par le chlorure de calcium et additionnée d'un volume égal de ligroïne; elle laisse cristalliser la base en petites aiguilles blanches.

Point de fusion : 147°.

Si, dans la solution étherique de la base, on fait arriver un courant d'acide chlorhydrique sec, le chlorhydrate se dépose sous forme d'une poudre blanche cristalline. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Son analyse démontre que l'orthodiamido a perdu une molécule d'eau. Cela peut avoir lieu de deux manières différentes qui cependant, dans ce cas, conduisent au même corps..



*Analyses :*

Dosage de chlore

Subst. = 0,1693

AgCl = 0,0831

Dosage d'azote

Subst. = 0,1220

v = 8,9 cm<sup>3</sup>

t = 20°

b = 728 mm.

Trouvé :

Calculé pour  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{OC}_6\text{H}_4 \\ \text{C} \text{---} \text{NHC}_6\text{H}_4 \\ \text{N} \diagdown \end{array} \right. \text{HCl}$

Cl % = 12,14

11,04

N % = 8,05

8,68

## La Phénylsalicyl-p-nitranilide

obtenue comme la précédente, cristallise d'alcool en longues aiguilles presque incolores, qui rappellent celles du diphénylènekétoneoxyde. Elle fond à 163°. Dans l'alcool, le sulfure de carbone et l'éther elle est beaucoup moins soluble que l'orthonitranilide.

### Analyse :

Subst. = 0,1668

$v = 12,5 \text{ cm}^3$

$t = 19,5^\circ$

$b = 722,3 \text{ mm.}$

Trouvé :

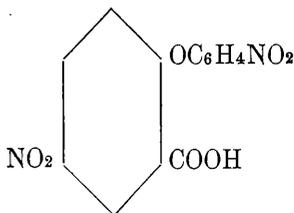
N % = 8,19

Calculé pour  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{CONHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \end{matrix}$  :

8,38

Dans une solution alcoolique et ammoniacale, elle n'est pas réduite par l'hydrogène sulfuré. Le sel double qui se forme par réduction avec l'étain et avec l'acide chlorhydrique est insoluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique, comme celui de l'o-nitranilide. Ce corps n'a pas été étudié.

## Acide dinitrophénylsalicylique



Si l'on dissout l'acide phénylsalicylique dans l'acide

acétique et qu'on ajoute de l'acide nitrique fumant, l'eau précipite un corps résineux dont on ne réussit pas à retirer des produits cristallins.

Un acide dinitro se forme si l'on ajoute l'acide à cinq fois son poids d'acide nitrique (poids spécifique 1.505) refroidi à zéro. L'acide se dissout facilement avec production de vapeurs brunes. On laisse reposer cette solution pendant une demi-heure, et on la verse dans de l'eau. Il se précipite un corps résineux qui ne se solidifie pas, mélange de plusieurs combinaisons nitrées.

Pour en opérer la séparation, on le fait bouillir avec de la benzine qui enlève une résine jaune et une petite quantité d'acide dinitro. Le reste, qui est devenu solide, est dissout dans l'alcool dilué. Il cristallise d'abord l'acide nitrosalicylique en aiguilles, point de fusion 228°, produit de décomposition; puis l'acide dinitrophénylsalicylique en prismes. On le purifie par cristallisation dans la benzine.

On parvient plus commodément à obtenir un acide pur si l'on fait bouillir le produit brut de la nitration avec du carbonate de baryum. Le sel barytique de l'acide dinitro est moins soluble dans l'eau que celui de l'acide nitrosalicylique, et il cristallise complètement de sa solution refroidie en lames jaunâtres très caractéristiques. Si, après filtration, on évapore, on regagne le nitrosalicylate de baryte et une résine, probablement mélange de plusieurs nitrophénolates. Le rendement d'acide pur s'élève à 60 %.

Dans la benzine, l'acide cristallise en aiguilles blanches. Il fond à 153°. Le point de fusion monte beaucoup si l'acide contient des traces d'acide nitrosalicylique. En solution alcoolique, il donne avec le sesquichlorure de fer un précipité jaune, caillebotté.

Il est facilement soluble dans l'acide acétique et le chloroforme, peu soluble dans l'éther, la benzine et le



à 220°, avec les acides chlor- et bromhydrique concentrés, ou avec l'acide sulfurique de 20 %, il n'est ni scindé ni condensé en diphénylènekétoneoxyde.

Comme seul moyen, il ne restait donc qu'à profiter de l'observation que, parmi les produits de la nitration à froid, il y a des corps provenant d'une décomposition. Celle-là est complète, et il ne reste plus d'acide dinitrophénylsalicylique si l'on opère la nitration à chaud. A cet effet, on traite l'acide par un excès d'acide nitrique de 1,505 p. spéc. au bain-marie pendant une demi-heure. On verse dans de l'eau, et on obtient un corps solide. On le traite à chaud par l'hydrate de baryum et on filtre. Le précipité est décomposé par l'acide chlorhydrique et cristallisé dans l'eau chaude et dans l'alcool. On obtient ainsi les aiguilles longues jaunâtres de l'acide nitrosalicylique  $\text{OH} : \text{COOH} : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4$ ; elles fondent à 228°. De la solution cristallise en aiguilles le dinitrophénolate de baryum, le dinitrophénol lui-même cristallise en lames jaunâtres et fond à 114°.

La constitution de l'acide est donc démontrée pour le noyau salicylique, le groupe nitro occupe la position para par rapport à l'oxhydrile et méta par rapport au carboxyle. Pour le noyau phénylé, la position du groupe nitro reste indéfinie entre celle d'ortho et de para par rapport à l'oxhydrile, parce que chacun de ces deux mononitrophénols donne le dinitrophénol  $\text{OH} : \text{NO}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4$ .

*Analyses:*

I

Combustion

Subst. = 0,2483

$\text{CO}_2 = 0,4204$

$\text{H}_2\text{O} = 0,0686$



fines aiguilles que la lumière n'altère pas. Pour l'analyse, on les sèche à 60° à l'étuve. Elles sont très explosives.

*Analyse:*

Subst. = 0,0945

Ag = 0,0249

Trouvé:

Calculé pour  $C_6H_3NO_2 \begin{matrix} < OC_6H_4NO_2 \\ < COOAg: \end{matrix}$

Ag % = 26,35

26,26

### Dinitrophénylsalicylate de calcium

On fait bouillir l'acide avec le carbonate de calcium. Le sel cristallise en petites lames d'un éclat très vif. Elles sont très solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool absolu. Elles contiennent quatre molécules d'eau qu'elles ne perdent pas sur le chlorure de chaux. Pour l'analyse, le sel est séché à 125°; à une température plus élevée, il se décompose.

*Analyse:*

Subst. : = 0,2114

H<sub>2</sub>O = 0,0208

= 0,1575 (séché à 125°)

CaSO<sub>4</sub> = 0,0328

Trouvé:

Calculé pour  $(C_6H_3NO_2 \begin{matrix} < OC_6H_4NO_2 \\ < COO \end{matrix})_2 Ca + 4H_2O:$

H<sub>2</sub>O % = 9,88

10,03

Ca % = 5,48

5,55

### Dinitrophénylsalicylate de baryum

Il cristallise en lames jaunes très caractéristiques qui, agglomérées en boules, nagent à la surface des

eaux-mères. Il est moins soluble que le sel de calcium, à 17° cent parties d'eau en dissolvent 0,2672 p. Dans l'alcool absolu il est soluble. On le sépare facilement du nitrosalicylate de baryte par cristallisation répétée. Chauffé au-dessus de 120°, il se décompose. Sur le chlorure de chaux il ne perd pas son eau de cristallisation, dont il contient comme le précédent quatre molécules.

*Analyse:*

Subst. = 0,1232	H <sub>2</sub> O = 0,0108
= 0,1124 (séché)	BaSO <sub>4</sub> = 0,0347

Trouvé:	Calculé pour $(C_6H_3NO_2 \begin{smallmatrix} \text{OC}_6H_4NO_2 \\ \text{COO} \end{smallmatrix})_2 Ba + 4 H_2O :$
H <sub>2</sub> O % = 8,77	8,83
Ba % = 16,60	16,81

### Ether dinitrophénylsalicylméthylque

Cet éther cristallise dans l'alcool en prismes qui fondent à 126°. Il est facilement soluble dans la plupart des dissolvants organiques, insoluble dans la ligroïne et le sulfure de carbone. On l'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution de l'acide dans l'alcool méthylique absolu.

*Analyse:*

Subst. = 0,2228	v = 17,9 cm <sup>3</sup>
	t = 21°
	b = 721 mm.

Trouvé:	Calculé pour $C_6H_3NO_2 \begin{smallmatrix} \text{OC}_6H_4NO_2 \\ \text{COOCH}_3 \end{smallmatrix} :$
N % = 8,69	8,81

### Ether dinitrophénylsalicylméthylque

On obtient cet éther d'abord liquide, mais lavé à un peu d'alcool, il ne tarde pas à se solidifier. On ne peut pas le distiller sans qu'il se décompose. Il cristallise en prismes qui fondent à 76°.

*Analyse:*

Subst. = 0,2389

$v = 18,3 \text{ cm}^3$

$t = 17^\circ$

$b = 732,3 \text{ mm.}$

Trouvé:

N % = 8,56

Calculé pour  $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2 \begin{cases} \text{OC}_6\text{H}_4\text{NO:} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases}$   
8,44

### Dinitrophénylsalicylamide

On sature la solution d'un éther d'ammoniaque et on laisse reposer pendant trois jours. La solution devient jaune. On précipite alors l'amide de la solution concentrée par l'eau, et on cristallise les flocons blancs qu'on obtient, dans l'alcool. Il cristallise en prismes qui fondent à 166°. A côté il se forme une quantité notable de dinitrophénylsalicylate d'ammonium. L'amide possède les mêmes propriétés que celui de l'acide non nitré.

*Analyses:*

Combustion

Subst. = 0,1994

$\text{CO}_2 = 0,3757$

$\text{H}_2\text{O} = 0,0557$

Dosage d'azote

Subst. = 0,2100	v = 26,1 cm <sup>3</sup>
	t = 19°
	b = 720 mm.

Trouvé:	Calculé pour $C_6H_3NO_2 \begin{cases} OC_6H_4NO_2 \\ CONH_2: \end{cases}$
C % = 51,39	51,48
H % = 3,10	2,97
N % = 13,54	13,86

Dinitrodiphénylènekétoxyde

La faculté de l'acide de se condenser en diphénylène-kétoxyde se trouve notablement affaiblie chez ses produits de substitution. Tandis que l'acide lui-même perd déjà à froid une molécule d'eau sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, pour l'acide dinitrophénylsalicylique cette réaction n'a pas lieu à une basse température. Laisse en présence de l'acide sulfurique pendant quatre jours, le produit qui se forme reste soluble dans le carbonate de soude. Au bain-marie, on ne parvient pas non plus à une transformation complète. Celle-ci s'effectue cependant si l'on chauffe à 150° pendant une heure au bain d'huile. Il se forme en même temps un acide sulfoné, très soluble dans l'eau, avec une couleur rouge. A une température de 180°, c'est cet acide qui se forme exclusivement. L'eau précipite des flocons jaunâtres qu'on fait bouillir avec le carbonate de soude et qu'on lave à l'eau et à l'alcool. On les cristallise dans la benzine dans laquelle ils sont peu solubles, et on obtient de petites lames d'un éclat argentin remarquable, qui fondent à 259°.

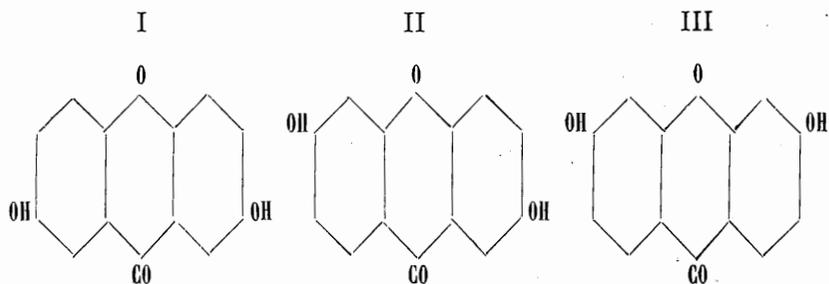


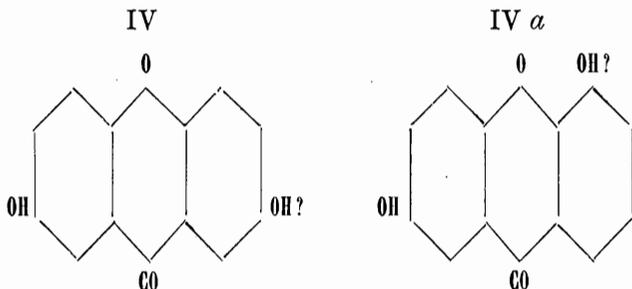
thone, la situation des deux oxhydriles est celle de para, — qui donne, d'après les indications de A. Bæyer, par la fusion potassique de l'hydroquinone, — on pouvait espérer de parvenir à l'euxanthone.

Le corps dinitro est réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique. Le sel double qui se forme n'entre pas en solution. Pour le dissoudre, on ajoute de l'eau et l'on chasse au bain-marie la plus grande partie de l'acide chlorhydrique. On précipite l'étain de la solution jaunâtre par l'hydrogène sulfuré. Une partie du chlorhydrate se dépose alors sous forme de feuilles difficilement solubles dans l'eau. Pour l'en retirer, on fait bouillir le précipité d'étain à plusieurs reprises avec l'eau. On évapore alors à sec et on obtient le chlorhydrate, poudre jaune.

Lorsqu'on cherche à diazoter ce corps, il semble s'altérer; on effectue donc le remplacement des groupes amidés par l'acide chlorhydrique étendu en chauffant en tubes scellés à 260-280° pendant douze heures. On obtient un corps bihydroxylé qui, avec forte carbonisation, sublime en aiguilles couleur soufre. Elles ne fondent pas à 340° (point de fusion de l'euxanthone 232°). C'est donc un isomère de l'euxanthone.

On connaît donc jusqu'à présent les dioxydiphénylène-kétoneoxydes suivants :





I. Euxanthone d'après Baeyer.

II.                      Id.                      Græbe.

Cette constitution, qui s'accorde mieux à l'observation d'Erdmann (1) que l'euxanthone par nitration donne de la trinitrorésorcine, semble être confirmée par un récent essai de Græbe. Il a trouvé que, par la fusion potassique, l'euxanthone, à côté de l'hydroquinone, livre de la résorcine. On sait cependant que la résorcine étant le phénol diatomique le plus stable, se forme souvent par transformation, quand même la constitution du corps primaire n'en admet pas la formation.

III. Isoeuxanthone obtenu par Bistrzycki et v. Kostanecki (2) de l'acide βrésorcylrique. P. d. f. 243°.

IV ou IV a. Celui décrit ci-dessus. P. d. f. au-dessus de 340°.

Trois autres ont été préparés encore, dont deux par Früh, qui partit soit d'un second dinitrodiphénylène-kétoneoxyde, point de fusion 229°, soit de l'o-dioxybenzophénone, point de fusion au-dessus de 300°, le troisième, point de fusion 233°, enfin par Hægler (3), qui partit du

(1) *Journ. f. pract. Chem.* 37, 385.

(2) *Ber.* 18, 1987.

(3) *Dissertation*, Genève 1887.

p-dioxybenzophénone. Leur constitution n'est pas connue, et la formule qu'indique Hægler n'est nullement justifiée. Il faut avouer que la formule du diphénylènekétoxyde lui-même ne se trouve pas hors de doute. En effet, la supposition que l'hydrogène et le carbonyle se trouvent dans la position ortho aussi par rapport au second noyau, n'est que très probable, — par analogie, — mais pas du tout démontrée.

### Réduction de l'acide dinitrophénylsalicylique

On traite l'acide dinitrophénylsalicylique avec l'étain et l'acide chlorhydrique. On ajoute celui-ci goutte à goutte à mesure que le dégagement d'hydrogène diminue. Tout l'acide entre peu à peu en solution, qui prend une couleur jaune.

Le sel double du chlorure d'étain et du chlorhydrate de l'acide diamidophénylsalicylique est soluble dans l'eau, mais ne cristallise pas bien. Si tout l'acide s'est dissous, on filtre la solution et on évapore. On précipite alors de la solution aqueuse l'étain par l'hydrogène sulfuré. Cela n'a lieu que très lentement, et on ne parvient pas à opérer une décomposition complète même en prolongeant pendant longtemps le courant d'hydrogène sulfuré. Le chlorhydrate se décompose facilement, quand on l'évapore avec de l'acide chlorhydrique, en flocons charbonneux insolubles dans tous les dissolvants. Il cristallise d'une solution très concentrée en aiguilles blanches. Pour enlever les dernières traces d'étain, on ajoute de l'ammoniaque, on filtre le précipité et on décompose la solution par neutralisation avec l'acide acétique.

L'acide forme des flocons bruns, qui deviennent noirs quand on les sèche sur l'acide sulfurique. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool avec couleur rouge, insoluble dans l'éther et la benzine. Il fond au-dessus de 330°. Le rendement est des plus faibles.

Le sel double de chlorure de platine est un précipité brun foncé, cristallin, très peu soluble dans l'eau chaude.

### Acide tribromphénylsalicylique

Si l'on ajoute du brome à une solution de l'acide phénylsalicylique dans le chloroforme et qu'on chauffe, il n'y a pas de réaction. Pour obtenir un acide bromé, on porte, dans un tube à canon, l'acide phénylsalicylique à 150° pendant trois heures, avec un excès de brome. Il faut en outre remplir le tube à moitié d'eau.

On obtient une masse rouge foncé, qu'on broie et qu'on lave à l'eau froide pour enlever le brome. Puis on la dissout dans le carbonate de soude, on filtre, et on précipite la solution bien diluée par l'acide chlorhydrique. Elle retient une matière colorante, tandis que des flocons rougeâtres sont précipités. Pour les purifier, on les fait digérer avec l'alcool très étendu, qui enlève une matière résineuse, et on les cristallise plusieurs fois dans l'acide acétique; ils y sont difficilement solubles.

L'acide contient trois atomes de brome et forme de petites aiguilles blanches rangées en faisceaux. Il fond à 176°. Il est insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau chaude et la ligroïne, facilement dans l'alcool, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'éther et la benzine.

*Analyse :*

Subst. = 0,1478	AgBr = 0,1840
Trouvé :	Calculé pour $C_{13}H_7Br_3O_3$ :
Br % = 52,97	53,11

Cet acide n'est pas volatil sans décomposition. Distillé sur la chaux, il donne le diphényloxyde non bromé, tout le brome a été enlevé. Avec le sesquichlorure de fer on obtient un précipité jaune. Si on le chauffe avec l'acide chlorhydrique en tubes scellés à 220° pendant plusieurs heures, il n'est ni scindé ni condensé en tribromdiphénylènekétoneoxyde, comme cela a lieu pour l'acide non bromé. On réussit à le scinder si on le fond avec de la potasse caustique, mais en même temps le noyau salicylique est détruit. On obtient des flocons bruns qui semblent être des phénols diatomiques; la nature n'en a pas pu être reconnue avec sûreté. Leur solution donne des précipités avec le brome et l'acétate de plomb.

### Tribromphénylsalicylate d'argent

Il s'obtient par double décomposition du sel d'ammonium, qui cristallise en prismes, et du nitrate d'argent. Il est précipité sous formes de flocons blancs, insolubles dans l'eau. Ils se décomposent très vite sous l'influence de la lumière. Pour l'analyse on les sèche sur l'acide sulfurique.

*Analyse :*

Subst. = 0,0737	AgBr = 0,0244
Trouvé :	Calculé pour $C_{13}H_5O_3Br_3Ag$ :
Ag % = 19,02	19,34

Le sel de baryum cristallise en petites aiguilles, très peu solubles dans l'eau.

### Ether tribromphénylsalicyléthylque

Il se prépare par la réaction de l'acide chlorhydrique gazeux sur une solution de l'acide dans l'alcool absolu. Précipité par l'eau et lavé au carbonate de sodium, il forme un liquide rouge qui se solidifie si on le lave à l'alcool étendu. Cristallisé dans l'alcool, il se dépose sous forme de petites gouttes qui, après quelques jours, se prennent en prismes incolores. Il fond à 67°. Par les alcalis, il est facilement saponifié. Une transformation en amide par l'ammoniaque n'a pas été observée. On regagne l'éther même lorsque sa solution est chauffée en tubes scellés avec l'ammoniaque à 150°. Il est soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, la ligroïne et la benzine.

#### *Analyse :*

Subst. = 0,2386	AgBr = 0,2822
Trouvé :	Calculé pour $C_{15}H_9Br_3O_2$
Br % = 50,31	50,08

### Tribromdiphénylènekétoxyde

Si l'on chauffe le diphénylènekétoxyde avec un excès de brome en tubes scellés, il ne se forme qu'un produit monosubstitué (Früh). On connaît encore les dérivés bromés suivants :



Le premier a été étudié par Behr et van Dorp <sup>(1)</sup> et après, eux par Richter <sup>(2)</sup>; les derniers ont été décrits par Wichelhaus et Salzmann <sup>(3)</sup>.

On obtient un diphenylènekétoneoxyde tribromé par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide tribromphénylsalicylique. A froid, l'acide reste inattaqué, au bain-marie la transformation n'a lieu que très lentement. Elle s'effectue le plus vite au bain d'huile à 150°. On précipite le produit par l'eau et on le lave avec une solution de carbonate de soude. On le cristallise alors dans la benzine où il est facilement soluble. Il présente de petites aiguilles qui, avant de fondre à 197°, s'amollissent légèrement. Dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et la ligroïne, il est peu soluble; facilement et à froid déjà il se dissout dans le chloroforme et le sulfure de carbone. Il se sublime en aiguilles blanches. Avec la phénylhydrazine, il ne donne pas de combinaison.

*Analyse:*

Subst. = 0,1582

AgBr = 0,2079

Trouvé:

Calculé pour  $C_{13}O_2H_5Br_3$ :

Br % = 55,91

55,42

<sup>(1)</sup> *Ber.* 7, 390.

<sup>(2)</sup> *Journ. f. pract. Chem.* 1883.

<sup>(3)</sup> *Ber.* 10, 1401.

---

## Réactions du sodium sur d'autres éthers salicyliques

Si l'on fait réagir le sodium de la manière indiquée sur l'éther salicyl- $\beta$ -naphtylique, il y a décomposition en  $\beta$ -naphthol et en acide salicylique, qui lui-même est dédoublé en phénol et en acide carbonique. Comme le  $\beta$ -naphthol est bien soluble dans le carbonate de soude étendu, surtout à chaud, et que sa composition en pour cent de carbone et d'hydrogène est presque celle de l'acide  $\beta$ -naphtylsalicylique, on est facilement assujéti à des erreurs. Enfin, une analyse exacte, le point de fusion, la réaction caractéristique avec le sesquichlorure de fer, l'impossibilité d'obtenir un sel de chaux, étaient des preuves suffisantes. L'éther salicyl- $\alpha$ -naphtylique se décompose de la même manière.

*Analyse:*

Subst. = 0,1549

CO<sub>2</sub> = 0,4699

H<sub>2</sub>O = 0,0788

Trouvé:

Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>OH:

C % = 83,43

83,32

H % = 5,65

5,58

Enfin ont été préparés les éthers méta- et paraoxybenzoïques phénylés, d'après la méthode de Nencki citée ci-dessus. Celui-ci est solide et possède les propriétés que lui attribue Klepl, qui l'a le premier préparé, celui-là est liquide. Tous deux se décomposent sous l'influence du sodium; les essais ont été entrepris à différentes températures. La réaction semble donc être limitée à la série orthoxybenzoïque.