

Nous avons obtenu un produit identique (F. et F. du mélange) en traitant 0,1 g de chlorure de dinitro-3,5-anilino-4-benzoyle¹⁾, en solution benzénique, par 0,06 g d'aniline; après évaporation à sec, on lave avec de l'acide chlorhydrique dilué. Rdt. 68%.

RÉSUMÉ.

La nitration énergique de l'acide m-fluorobenzoïque conduit à un mélange des acides dinitro-4,6-fluoro-3-benzoïque (produit principal) et dinitro-2,6-fluoro-3-benzoïque; celle de l'acide p-fluorobenzoïque donne l'acide dinitro-3,5-fluoro-4-benzoïque. Dans ces acides dinitrés et leurs dérivés, l'atome de fluor est très mobile.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

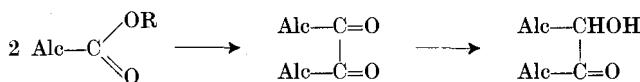
243. Action du sodium sur les phénylimino-éthers.

I. Condensation des éthers phénylimino-benzoïques

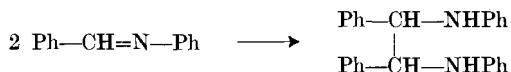
par Roland Jaunin et Gabriel Séchaud.

(11 X 54)

On sait depuis longtemps que les esters aliphatiques se condensent sous l'action du sodium en milieu indifférent pour donner des dicétones qui sont transformées à leur tour en acyloïnes²⁾:



D'autre part, la réaction entre les aniles et le sodium en milieu indifférent est également bien connue³⁾; on obtient suivant les cas, soit l'amine secondaire correspondante, soit un produit de condensation. Dans le cas de la benzylidène-aniline, il ne se forme que le produit de condensation, le dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane:



Nous avons constaté qu'une réaction du même type est également réalisable à partir des éthers phénylimino-benzoïques; c'est ainsi que sous l'action du sodium en milieu indifférent, ces composés peuvent se condenser en donnant du benzile-dianile:



¹⁾ Lindemann & Wessel, B. 58, 1228 (1925).

²⁾ Cf. S. M. McElvain, The Acyloins, Org. React. 4, 256 (1948).

³⁾ W. Schlenk & E. Bergmann, A. 463, 281 (1928).

Cette réaction de condensation est cependant toujours en concurrence avec une autre réaction donnant naissance à de la benzanilide. L'importance relative de ces deux réactions dépend de la nature du radical R (Tableau 1). Ainsi le phénylimino-benzoate de phényle, traité par le sodium en milieu éthéral ou toluénique, donne surtout du benzile-dianile et relativement peu de benzanilide. Par contre dans le cas du dérivé benzyllique correspondant, nous n'avons pas obtenu de benzile-dianile, mais nous avons isolé principalement de la benzanilide à côté de petites quantités de dibenzyle et de désoxybenzoïne-anile; la formation de ces deux derniers composés est particulièrement intéressante, car elle prouve la présence de radicaux libres au cours de la réaction, et permet d'expliquer la formation de la benzanilide (voir Discussion). Enfin dans le cas du phénylimino-benzoate d'éthyle, aucune des deux réactions ne semble particulièrement favorisée, et l'imino-éther est très résistant au sodium; nous avons cependant pu le transformer partiellement en benzanilide et benzile-dianile.

Tableau 1.

R	benzile-dianile	benzanilide	autres produits
phényle	43%	7%	benzylidène-aniline
benzyle	—	68%	dibenzyle désoxybenzoïne-anile
éthyle	3%	22%	produit de départ

Conditions: 0,03 moles imino-éther, 1,5 g sodium, 100 cm³ toluène, 8 h à reflux, atmosphère N₂.

Alors que dans la condensation acyloïnique des esters le stade dicétone est instable, la réaction s'arrête au contraire au stade dianile dans la condensation des éthers phénylimino-benzoïques, même en présence d'un excès de sodium. D'ailleurs, dans un essai-témoin effectué avec du benzile-dianile préparé à partir de benzile et d'aniline, nous avons constaté que ce composé n'est pratiquement pas réduit par le sodium, en milieu toluénique; en milieu xylénique, par contre, le dianile réagit lentement pour donner après plusieurs heures d'ébullition de petites quantités de dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane et de benzylidène-aniline.

Partie expérimentale.

Phénylimino-benzoate de benzyle. On fait réagir 3,8 g de sodium avec 40 g d'alcool benzyllique, puis on introduit la suspension de benzylate de sodium dans 35 g de chlorure de benzylidène-aniline dissous dans 200 cm³ d'éther anhydre. Après un repos d'une nuit à la température ordinaire, on filtre, élimine le solvant et distille le résidu sous pression réduite. Rendement: 22 g (47%) d'un produit Eb. 192–196°/1,5 mm. Après recristallisation dans l'éthanol: F. 46–47° (corr.).

3,739 mg subst. ont donné 11,469 mg CO₂ et 2,100 mg H₂O
 $C_{20}H_{17}ON$ (287,34) Calculé C 83,59 H 5,96% Trouvé C 83,71 H 6,29%

Action du sodium sur le phénylimino-benzoate de phényle¹⁾. a) En milieu éthéré: 1,5 g (0,065 équiv.) de sodium²⁾ en poudre sont mis en suspension dans 8,19 g (0,03 moles) d'imino-éther dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre, puis on chauffe 1 h à reflux en agitant énergiquement. La réaction est effectuée dans une atmosphère d'azote purifié par barbotage dans une solution de Fieser³⁾. La solution brune est ensuite neutralisée prudemment par l'acide acétique glacial, puis lavée à la soude caustique diluée et à l'eau⁴⁾. Après évaporation de l'éther et recristallisation du résidu dans l'éthanol, on obtient 2,6 g de benzile-dianile de F. 141° identique au produit préparé à partir de benzile et d'aniline⁵⁾ (F. et F. du mélange). Des caux-mères de cristallisation, on peut isoler environ 1 g de benzanilide de F. 160° et encore 0,1 g de benzile-dianile de F. 141°. Rendement total en dianile: 50%.

b) En milieu toluénique. On émulsionne⁶⁾ 1,5 g (0,065 équiv.) de sodium dans 100 cm³ de toluène bouillant préalablement distillé sur du sodium, ajoute 8,19 g (0,03 moles) d'imino-éther, et chauffe 8 h à reflux dans une atmosphère d'azote purifié. La solution fonce rapidement et il se forme un précipité brun⁷⁾. Après neutralisation avec de l'acide acétique glacial, lavage à la soude caustique diluée et à l'eau, et finalement évaporation du toluène, on obtient un résidu huileux qui cristallise partiellement après peu de temps. Les cristaux, filtrés et recristallisés dans l'éthanol, donnent 1,7 g de benzile-dianile de F. 141° et 0,4 g de benzanilide de F. 160°⁸⁾. Du filtrat huileux, on sépare par distillation une fraction Eb. 120—160°/1 mm qui cristallise à la glacière et qui donne après recristallisation dans le méthanol 120 mg de benzylidène-aniline de F. 52—54° (épreuve du mélange)⁹⁾. En recristallisant le résidu de la distillation, on peut encore isoler 0,6 g de benzile-dianile de F. 141°. Rendement total en dianile: 43%.

Action du sodium sur le phénylimino-benzoate de benzyle. On chauffe à reflux pendant 8 h dans une atmosphère d'azote purifié une solution de 8,62 g (0,03 moles) d'imino-éther dans 100 cm³ de toluène additionné de 1,5 g (0,065 équiv.) de sodium. On neutralise ensuite avec de l'acide acétique glacial, lave à l'eau et chasse le toluène. Le résidu cristallise partiellement en donnant 4 g de benzanilide de F. 160° (rdt 68%). Par distillation du filtrat, on sépare deux fractions Eb. 170—187°/1 mm (0,5 g) et Eb. 187—207°/1 mm (1,9 g).

La fraction 170—187°, triturée avec de l'acide chlorhydrique concentré, se solidifie partiellement en donnant un produit de F. 52° (10—20 mg) identique au dibenzyle (F. et F. du mélange avec un échantillon authentique).

De la fraction 187—207° se sépare encore un peu de benzanilide (0,1 g). Le filtrat huileux est hydrolysé par ébullition pendant 15 min. avec 2—3 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, puis on extrait à l'éther la solution refroidie. La phase aqueuse contient du chlorhydrate d'aniline; la phase éthérrée donne après évaporation de l'éther une huile qui cristallise peu à peu à la glacière: F. 53—55° après recristallisation dans la ligroïne (environ 50 mg); ce composé, qui ne contient pas d'azote et donne une dinitro-2,4-phényl-

¹⁾ Préparé par action du phénate de sodium sur le chlorure de benzylidène-aniline, d'après A. Hantzsch, B. 26, 927 (1893).

²⁾ La séparation des produits obtenus est plus difficile si l'on prend davantage de sodium.

³⁾ A. Vogel, Practical Organic Chemistry, p. 182 (Longmans, 1948).

⁴⁾ Par acidification, on peut isoler des eaux de lavage environ 2,5 g de phénol.

⁵⁾ E. Knoevenagel, J. pr. [2] 89, 41 (1914).

⁶⁾ Nous utilisons un „Vibro-Mischer“, AG. für Chemie-Apparatebau, Zürich.

⁷⁾ Dans un essai spécial, ce précipité a été isolé, lavé au toluène à l'abri de l'air, puis décomposé par l'acide acétique; nous avons ainsi obtenu du benzile-dianile et du phénol.

⁸⁾ Le benzile-dianile est moins soluble dans l'éthanol que la benzanilide.

⁹⁾ Nous verrons plus loin que la benzylidène-aniline peut se former à partir du benzile-dianile.

hydrazone de F. 203°, est identique à la désoxybenzoïne préparée à partir de chlorure de phénylacétyle et de benzène¹⁾ (F. et F. du mélange, F. des dinitro-2,4-phénylhydrazones). Avant l'hydrolyse en milieu acide, l'huile contenait donc du désoxybenzoïne-anile.

Action du sodium sur le phénylimino-benzoate d'éthyle²⁾. On ajoute 6,76 g (0,03 moles) d'imino-éther à une émulsion de 1,5 g (0,065 équiv.) de sodium dans 100 cm³ de toluène bouillant, puis on chauffe à reflux pendant 8 h dans une atmosphère d'azote purifié³⁾. La solution brune, après neutralisation avec de l'acide acétique, lavage à l'eau et évaporation du solvant, donne un résidu partiellement cristallin duquel on isole 1,3 g de benzalidé de F. 160°. Du filtrat huileux on élimine par distillation une fraction Eb. 124 à 130°/0,8 mm correspondant au produit de départ (environ 2 g). Le résidu de la distillation, recristallisé dans l'éthanol, donne environ 150 mg de benzile-dianile de F. 141°.

Action du sodium sur le benzile-dianile. On ajoute 3 g de benzile-dianile à une émulsion de 5 g de sodium dans 100 cm³ de xylène bouillant préalablement distillé sur du sodium, et chauffe 8 h à reflux dans une atmosphère d'azote purifié⁴⁾. Après traitement à l'acide acétique, lavage à l'eau et distillation du xylène, on obtient un résidu solide qui, recristallisé dans l'éthanol, donne 1,6 g de produit de départ. Les eaux-mères de la recristallisation sont ensuite concentrées, reprises par l'éther et agitées avec un peu d'acide chlorhydrique dilué; il se forme alors un précipité incolore que l'on filtre aussitôt et lave avec un peu d'éther (environ 100 mg). Ce composé est un chlorhydrate qui se décompose dans l'eau chaude en donnant de la benzaldéhyde et de l'aniline; il s'agit donc du chlorhydrate de benzylidène-aniline⁵⁾.

Par concentration du filtrat éthéré, il précipite peu à peu un composé incolore de F. 161—163° (environ 90 mg). Après recristallisation dans l'éthanol, F. 169—169,5° (corr.); la formule brute est celle d'un dianilino-diphényl-éthane:

3,544 mg subst. ont donné 11,109 mg CO ₂ et 2,164 mg H ₂ O
4,070 mg subst. ont donné 0,298 cm ³ N ₂ (25°; 714 mm)
C ₂₆ H ₂₄ N ₂ Calculé C 85,67 H 6,64 N 7,69%
(364,47) Trouvé , 85,55 , 6,83 , 7,88%

Ce composé doit être identique à l'isomère du dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane, F. 164° d'après O. Anselmino⁶⁾ et F. 165—166° d'après W. E. Bachmann⁷⁾, et qui, selon ces auteurs, se forme en petite quantité à côté de l'isomère de F. 139° par condensation de la benzylidène-aniline sous l'action de l'amalgame de sodium ou d'un mélange magnésium + iodure de magnésium. Dans le cas de la condensation de la benzylidène-aniline sous l'action du sodium, W. Schlenk & E. Bergmann⁸⁾ n'isolent que l'isomère de F. 139°; en travaillant selon les indications de ces auteurs, nous avons cependant constaté que l'isomère de F. supérieur se forme également⁹⁾ et qu'il est identique au produit obtenu à partir du benzile-dianile (F. et F. du mélange).

¹⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 156 (1946).

²⁾ Préparé par action de l'éthylate de sodium sur le chlorure de benzylidène-aniline, d'après G. D. Lander, Soc. 81, 593 (1902).

³⁾ Un essai effectué dans l'éther ne nous a donné après 4 h d'ébullition que du produit de départ presque inaltéré.

⁴⁾ Dans un essai effectué avec 3,6 g de benzile-dianile, 0,5 g de sodium et 100 cm³ de toluène, nous n'avons obtenu après 8 h d'ébullition que du produit de départ inaltéré (97%).

⁵⁾ Cf. T. C. James & C. W. Judd, Soc. 105, 1429 (1914).

⁶⁾ B. 41, 623 (1908).

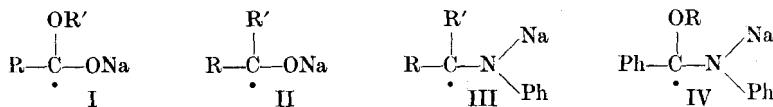
⁷⁾ Am. Soc. 53, 2673 (1931).

⁸⁾ Loc. cit.

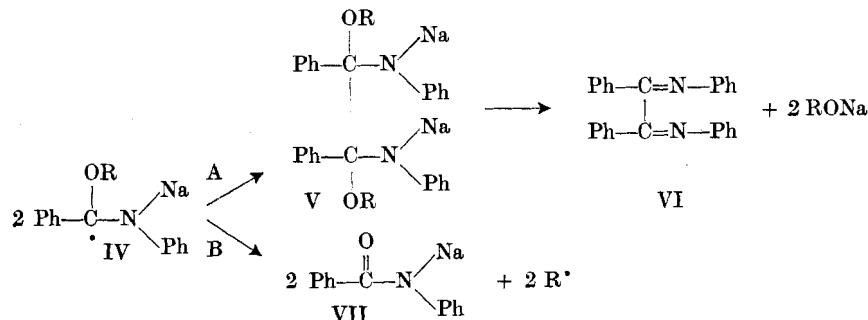
⁹⁾ Nous reviendrons sur cette réaction, ainsi que sur la séparation des deux stéréoisomères, dans une prochaine communication.

Discussion.

A la suite des travaux de *M. S. Kharasch, E. Sternfeld & F. R. Mayo*¹⁾, on admet généralement que la condensation acyloïnique des esters procède par formation intermédiaire de radicaux libres. Selon ces auteurs, le groupe C=O de l'ester pourrait additionner un atome de sodium pour donner le radical libre I, analogue au métal-cétyle II obtenu par l'action du sodium sur les cétones aromatiques. D'autre part, d'après *Schlenk & Bergmann*²⁾, le sodium réagirait de même avec les aniles en donnant initialement le radical libre III.



Dans le cas de l'addition du sodium aux éthers phénylimino-benzoïques, la formation initiale du radical libre IV nous paraît également très probable. Ce radical pourrait réagir principalement de deux manières; il pourrait tout d'abord donner le dimère V qui, par perte de deux molécules RONa, se transformerait en benzile-dianile VI, mais il pourrait aussi se scinder en donnant le dérivé sodé de la benzanilide VII et un nouveau radical libre R[·]³⁾:



Alors qu'il est difficile de préciser l'influence du substituant R sur la réaction A⁴⁾, on peut affirmer que la réaction B doit être d'autant plus facile que le radical libre R[·] est plus stable. On sait que le radical benzyle est beaucoup plus stable que les radicaux éthyle et phényle; or, nous avons précisément constaté que le rendement en benzanilide est beaucoup plus élevé avec l'imino-éther

¹⁾ J. Org. Chem. 5, 362 (1940).

²⁾ Loc. cit.

³⁾ De même R-CH-OEt → R-CHO + Et[·] (*W. V. Evans, R. Pearson & D. Braithwaite, Am. Soc. 63, 2575 (1941)*).

⁴⁾ Il faudrait notamment savoir si la dimérisation est une réaction réversible et si l'élimination de RONa se fait spontanément. Nos résultats montreraient cependant que le rendement en benzile-dianile est d'autant plus élevé que le substituant R est plus électrophile.

benzylique qu'avec les éthers éthylique et phénylique correspondants. De plus, dans le cas de l'imino-éther benzylique, la présence de dibenzyle et de désoxybenzoïne-anile dans les produits de la réaction prouve indiscutablement la formation intermédiaire du radical libre benzyle. Le dibenzyle, en effet, ne peut provenir que de l'union de deux radicaux benzyle, et le désoxybenzoïne-anile (VIII) doit résulter de l'attaque du radical IV' par un radical benzyle:



SUMMARY.

The reaction of metallic sodium with phenyl, ethyl and benzyl phenyliminobenzoates has been investigated in an inert solvent. The main products are benzil-dianil in case of the phenyl derivative, and benzamilide in case of the ethyl and benzyl derivatives. A free radical mechanism is postulated.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

244. Zur Kenntnis der Hydroxychromate.

I. Die Hydroxychromate des Zinks¹⁾

von W. Feitknecht und L. Hugi-Carmes.

(11. X. 54.)

Einleitung.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Hydroxysalze¹⁾) haben wir auch die basischen Chromate des Zinks untersucht, und zwar aus verschiedenen Gründen. Einerseits interessierten uns die Gleichgewichtsverhältnisse bei den Hydroxysalzen der mittelstarken zweibasischen Chromsäure. Ferner sollte geklärt werden, in welcher Weise das CrO₄²⁻-Ion in das Hydroxydgitter eingebaut wird. Schliesslich gewinnen die Zinkhydroxychromate als Korrosionsschutzmittel neuerdings grösseres Interesse.

Es liegt schon eine Reihe von Untersuchungen über Zinkhydroxychromate vor. Vor längerer Zeit hat Gröger²⁾ die Umsetzung von Zinkoxyd mit Lösungen von Chromsäure verschiedener Konzentration untersucht und neben ZnCrO₄ vier verschiedene Hydroxychromate als Bodenkörper festgestellt. Hayek und Mitarbeiter³⁾ haben in einer kürzlich erschienenen Arbeit nachgewiesen, dass nach der Arbeitsweise von Gröger nur 3 Hydroxychromate zu erhalten sind, und finden für zwei der Verbindungen eine andere Zusammensetzung als Gröger.

¹⁾ 30. Mitteilung über Hydroxyde und basische Salze. Für eine zusammenfassende Darstellung vgl. W. Feitknecht, Fortschr. chem. Forsch. **2**, 670–757 (1953).

²⁾ M. Gröger, Z. anorg. Ch. **70**, 135 (1911).

³⁾ E. Hayek, H. Hatzl & H. Schmid, M. **85**, 92 (1954).