

# Sur la m-phénétidine et quelques-uns de ses dérivés [suite]

Autor(en): **Reverdin, Frédéric / Lokietek, J.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **42 (1916)**

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-743277>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

SUR LA

# M-PHÉNÉTIDINE ET QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS

PAR

**Frédéric REVERDIN et J. LOKIETEK**

(Seconde partie) (1)

---

La nitration de la m-phénétidine n'a pas encore été étudiée ou tout au moins n'a pas fait, à notre connaissance, le sujet de recherches publiées et les seuls dérivés nitrés que l'on en connaissait jusqu'à présent, ont été préparés par voie indirecte.

La *nitro-5-m-phénétidine*, f. à 115°, a été obtenue par J.-J. Blanksma (2) par réduction partielle du dinitro-3-5-phénétole, préparé par lui-même en faisant réagir d'après la méthode de Lobry de Bruyn (3) l'éthylate de sodium sur une solution de trinitro-1-3-5-benzène dans l'alcool éthylique.

La *dinitro-2-4-m-phénétidine*, f. à 130° a été décrite plus tard, également par Blanksma (4), qui l'obtint en faisant réagir l'ammoniaque alcoolique sur le trinitro-2-3-4-phénétole.

Enfin B. Flurscheim (5) a préparé une *trinitro-2-4-6-m-phénétidine*, f. à 107-108° par l'action de l'alcool absolu sur la tétranitro-2-4-5-6-aniline, le groupe « nitro » situé entre deux autres groupes de même nature étant facilement substituable.

Il était donc nécessaire, pour faire suite aux recherches que l'un de nous (6) a entreprises depuis longtemps, et poursuivies

<sup>1)</sup> *Arch. des Sc. phys. et nat.*, 1916 (4), t. 41, p. 48.

<sup>2)</sup> *Rec. Trav. chim. P.-B.*, 1905, t. 24, p. 40.

<sup>3)</sup> *Idem*, 1894, t. 13, p. 53.

<sup>4)</sup> *Idem*, 1908, t. 27, p. 49.

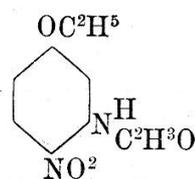
<sup>5)</sup> *Ztschr. f. d. ges., Schiess und Sprengstoffwesen*, 1913, p. 185.

<sup>6)</sup> *Arch. des Sc. phys. et nat.*, à partir de 1904 (4), t. 18, 1904, p. 434.

avec divers collaborateurs, sur la nitration des dérivés du m-aminophénol et pour acquérir plus de connaissances sur les dérivés nitrés de la m-phénétidine, d'étudier la nitration de cette base ou de son dérivé acétylé. Ce sont les résultats de ces recherches que nous allons résumer ici :

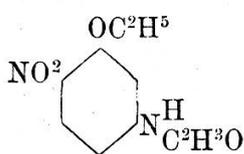
*Nitration de l'acétyl-m-phénétidine.*

Nos essais de nitration de l'acétyl-m-phénétidine montrent, d'une manière générale, que les trois dérivés nitrés suivants se forment principalement et en quantité plus ou moins variable, selon les conditions de l'expérience :



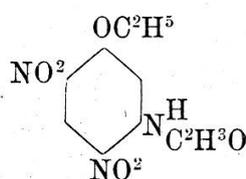
F = 95°

Base f. à 105-106°



F = 147°

Base f. à 122-123°



F = 125°

Base f. à 169-170°

Dans la plupart des cas on obtient un mélange de ces combinaisons et spécialement des deux premières, il est cependant possible de faire prédominer la formation des dérivés mononitrés ou du dérivé dinitré en se plaçant dans des conditions déterminées.

Ces produits n'ayant pas encore été décrits, nous allons indiquer leur mode de préparation, ainsi que leurs propriétés et fournir les preuves des constitutions représentées par les formules ci-dessus.

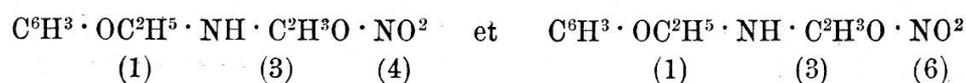
L'acétyl-m-phénétidine qui a servi à nos recherches a été préparée par la méthode décrite dans notre premier mémoire <sup>(1)</sup>, soit par éthylation de l'acétyl-m-aminophénol, elle fondait à 96-97°. Les essais de nitration ont été faits en introduisant l'acétyl-m-phénétidine dans les acides nitriques seuls de D = 1.4 et 1.5, ou en introduisant ces acides dans les solutions du produit à nitrer dans l'acide acétique, dans l'anhydride acétique ou dans l'acide sulfurique. Nous avons égale-

<sup>1)</sup> *Arch. des Sc. phys. et nat.*, 1916 (4), t. 41, p. 48.

ment utilisé la méthode consistant à ajouter l'acétyl-m-phénétidine mélangée à du nitrate de soude ou de potasse dans l'acide sulfurique, mais nous nous contenterons dans les lignes suivantes d'indiquer les modes de préparation nous ayant donné les meilleurs résultats.

Les deux dérivés mononitrés se formant généralement ensemble, nous les traitons simultanément.

*Nitro-4-acétyl-m-phénétidine et nitro-6-acétyl-m-phénétidine.*



On introduit peu à peu dans une solution d'acétyl-m-phénétidine dans 5 parties d'acide acétique, refroidie par de la glace, 5 parties d'acide nitrique de  $D=1.4$  ou  $1.5$ , en maintenant la température entre  $0^\circ$  et  $+5^\circ$ , puis la laissant monter ensuite jusque vers  $30^\circ$  ou jusqu'au moment où des vapeurs nitreuses commencent à se dégager.

Le produit de la réaction coulé dans l'eau glacée donne un précipité que l'on filtre le lendemain et que l'on sèche.

En le faisant bouillir à plusieurs reprises avec de la ligroïne on dissout le composé qui se forme généralement en quantité prépondérante, la *mononitro-4-acétyl-m-phénétidine*, tandis que le résidu insoluble ou beaucoup moins soluble dans la ligroïne est constitué par l'isomère *nitré en 6*.

Le mélange des deux dérivés mononitrés peut être également préparé en introduisant peu à peu, dans une solution de 1 partie d'acétyl-m-phénétidine dans 6 parties d'acide sulfurique, maintenue dans un mélange de glace et de sel, 2 parties d'acide nitrique de  $D = 1.5$ , de manière que la température reste entre  $0^\circ$  et  $+5^\circ$  environ. Après introduction de l'acide on laisse le produit de la réaction  $\frac{1}{4}$  d'heure au repos et on coule dans de l'eau glacée, on filtre et on sèche, puis on sépare les isomères par traitement à la ligroïne bouillante.

On peut, surtout lorsqu'il s'agira de préparer le dérivé mononitré en 4, quoique le rendement soit bien inférieur à la théorie, utiliser le procédé suivant dans lequel la faible quantité

d'acide nitrique employée permet d'éviter la formation du dérivé dinitré.

On introduit peu à peu dans une solution refroidie de 1 partie d'acétyl-m-phénétidine dans 5 parties d'anhydride acétique,  $\frac{1}{2}$  partie d'acide nitrique de  $D = 1.5$ , la température étant maintenue pendant l'introduction entre  $+ 5^\circ$  et  $10^\circ$  au maximum. Après avoir laissé reposer le produit de la réaction 5 à 10 minutes, on coule dans de l'eau glacée; il se dépose une huile épaisse et brunâtre qui se concrète bientôt, tandis que la liqueur reste colorée en bleu noir. On filtre et on sèche sur une assiette poreuse puis on fait bouillir à plusieurs reprises le produit de la réaction avec de la ligroïne pour dissoudre le composé principal soit la mononitro-4-acétyl-m-phénétidine; il se forme dans la même réaction une petite quantité de l'isomère nitré en 6.

La *mononitro-4-acétyl-m-phénétidine* se dépose de la ligroïne sous forme d'un précipité floconneux légèrement jaune, f. vers  $93^\circ$  qui, par une seconde cristallisation dans l'alcool, fournit le produit pur en jolies aiguilles presque blanches f. à  $95^\circ$ .

Le résidu insoluble dans la ligroïne extrait à l'eau bouillante donne un produit f. vers  $140^\circ$  et après purification à  $147^\circ$ , la *mononitro-6-acétyl-m-phénétidine*, dont nous aurons l'occasion de parler plus loin.

La mononitro-4-acétyl-m-phénétidine est insoluble dans l'eau, elle se dissout dans la ligroïne bouillante, elle est beaucoup plus soluble dans le benzène, l'alcool, l'acide acétique et en général dans les autres dissolvants usuels.

0.1568 gr. Subst. ont donné 18 cc. N ( $19^\circ$ ; 725 mm.)

Soit trouvé : N = 12.25 %      Calculé pour  $C^{10}H^{12}O^4N^2$  : N = 12.50 %

En chauffant une demi-heure au bain-marie le dérivé acétylé ci-dessus avec deux ou trois parties d'acide sulfurique concentré, on obtient par saponification la base correspondante la *mononitro-4-m-phénétidine*, cristallisant dans l'alcool étendu d'eau en belles aiguilles jaune citron, f. à  $105-106^\circ$ , facilement solubles dans tous les dissolvants habituels, à l'exception de l'eau.

On peut également opérer cette saponification au moyen de l'acide chlorhydrique à la température du bain-marie.

La constitution de la mononitro-4-acétyl-m-phénétidine et par suite de la base correspondante a été établie par le fait que cette combinaison fournit par déséthylation un nitro-acétyl-m-aminophénol connu, le mononitro-4-acétyl-m-aminophénol f. à 262-263° décrit par Meldola (<sup>1</sup>), qui en avait établi la constitution d'une manière certaine.

La déséthylation de notre composé a été opérée en chauffant sa solution dans le toluène, au bain-marie, avec du chlorure d'aluminium. On a employé pour 0.2 gr. de substance 10 à 20 cc. de toluène et 0.6 gr. de chlorure d'aluminium qui ont été introduits peu à peu dans la solution. La réaction est immédiate et la liqueur prend une coloration brune. Après avoir chauffé quelque temps on a ajouté de l'eau, chassé le toluène par distillation et concentré les eaux résiduelles. Il s'est déposé un précipité qui a été repris par une solution de carbonate de soude ; la solution filtrée, additionnée d'acide chlorhydrique, a laissé déposer une substance qui, après avoir été cristallisée dans l'eau acidulée, a été reconnue identique par ses propriétés, son F. et le F. du mélange, au *mononitro-4 acétyl-m-aminophénol*. On a constaté que dans cette déséthylation une partie du produit avait été en même temps désacétylée, car on a retrouvé dans les eaux-mères une petite quantité d'une base diazotable, correspondant au *mononitro-4-m-aminophénol*.

La mononitro-6-acétyl-m-phénétidine peut être purifiée par cristallisation dans l'eau dans laquelle elle est soluble à l'ébullition, elle s'en dépose à l'état pur en belles aiguilles légèrement jaunes f. à 147° et cristallise également dans l'acide acétique étendu, dans l'acétone étendue ou dans le chloroforme ; elle est très soluble à froid dans tous les dissolvants organiques usuels sauf dans la ligroïne.

0.1042 gr. Subst. ont donné 12 cc. N (21° ; 729 mm.)

Soit trouvé : N = 12.49 %      Calculé pour C<sup>10</sup>H<sup>12</sup>O<sup>4</sup>N<sup>2</sup> : N = 12.50 %

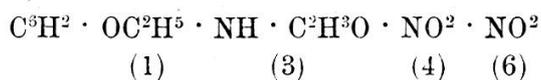
Ce dérivé fournit par saponification en le chauffant au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique à 15 % la base correspon-

<sup>1</sup>) *Chem. Soc.*, t. **89**, 225 ; t. **105**, 997. Voir aussi Reverdin et Widmer, *Arch. Sc. phys. et nat.*, 1914, t. **37**, p. 155 et *Berichte d. D. chem. Ges.*, 1914, t. **47**, p. 2216.

dante la *mononitro-6-m-phénétidine*, qui après purification par cristallisation dans l'alcool dilué est en jolies aiguilles blanches f. à 122-123°. Elle est insoluble dans la ligroïne, difficilement soluble dans l'eau et soluble dans les autres dissolvants usuels.

Sa constitution, ainsi que celle par conséquent du dérivé acétylé correspondant, a été déterminée par le fait qu'elle fournit par décomposition de son dérivé diazoïque l'*éther éthylique de la mononitro-6-résorcine*, cristallisant dans un mélange de benzène et de ligroïne, ainsi que dans la ligroïne ou même dans l'eau, en aiguilles complètement blanches, f. à 130-131°. Cette combinaison a été décrite en 1880 déjà par Weselsky et Benedikt<sup>(1)</sup> qui en avaient établi la constitution d'une manière certaine.

*Dinitro-4-6- acétyl-m-phénétidine.*



Elle prend naissance soit par nitration directe de l'acétyl-m-phénétidine, soit par nitration des dérivés mononitrés que nous venons de décrire.

La nitration directe peut être exécutée dans diverses conditions, par ex. en introduisant un mélange d'acétyl-m-phénétidine et de nitrate de potasse ou de soude dans de l'acide sulfurique à une température de + 10 à + 15°, et abandonnant pendant 1/4 d'heure le produit de la réaction à la température ambiante avant de le couler dans l'eau glacée ou en introduisant dans une solution d'acétyl-m-phénétidine dans 5 parties d'acide sulfurique 2 1/2 parties d'acide nitrique de D = 1.5 en maintenant la température entre 0 et + 5°. Il se forme en général dans ces opérations, en même temps que le dérivé dinitré, de petites quantités de dérivés mononitrés et en particulier du dérivé nitré en 4.

Le procédé qui nous a paru donner le meilleur résultat au point de vue du rendement et de la facilité d'obtenir un produit pur, consiste à introduire dans la solution d'acétyl-m-phéni-

<sup>1)</sup> *Monatshefte*, 1880, t. 1, p. 865.

dine dans 5 parties d'anhydride acétique maintenue dans de la glace, 5 parties d'acide nitrique de  $D = 1.5$  en opérant à une température de  $+ 5^{\circ}$  environ. Le liquide prend une coloration verdâtre qui passe au rougeâtre et fournit, après avoir été coulé dans l'eau glacée, un précipité gris en partie résineux qui devient jaune brunâtre. On le purifie par cristallisation dans l'alcool, dans le benzène ou dans un mélange de benzène et de ligroïne ou enfin dans l'alcool étendu d'eau et on obtient le produit pur sous la forme d'aiguilles presque incolores, f. à  $125^{\circ}$ .

Nous avons constaté qu'en faisant réagir l'acide nitrique de  $D = 1.5$  sur la solution dans l'anhydride acétique des dérivés mononitrés en 4 et en 6, en chauffant au bain-marie jusqu'à  $40^{\circ}$ , il se formait aussi le produit f. à  $125^{\circ}$ , tandis que dans les mêmes conditions celui-ci ne subissait aucune transformation. Cette observation nous a conduits à utiliser de préférence pour la préparation du dérivé dinitré le procédé suivant.

On a dissout 7 grammes d'acétyl-m-phénétidine dans 40 cc. d'acide sulfurique à  $60^{\circ}$  Bé., puis on a introduit peu à peu dans cette solution refroidie par un mélange de glace et sel, 16 cc. d'acide nitrique de  $D = 1.5$ , de telle manière que la température se maintienne autour de  $0^{\circ}$ . (Elle monte quelquefois assez rapidement, mais en opérant avec précaution on peut facilement éviter une trop forte élévation de température). Après avoir laissé le mélange en réaction pendant  $\frac{1}{4}$  d'heure dans la glace on a coulé dans l'eau glacée, filtré et séché sur une assiette poreuse.

Le produit obtenu qui consiste en un mélange des dérivés mononitrés a été ensuite réduit en poudre et introduit dans  $2 \frac{1}{2}$  parties d'acide nitrique de  $D = 1.5$ , maintenu dans un mélange de glace et sel, en laissant monter la température à  $+ 10^{\circ}$ . On a ensuite coulé sur l'eau glacée, filtré, et fait cristalliser dans de l'alcool le produit de la réaction séché simplement sur une assiette poreuse, ce qui fournit déjà à la première cristallisation un composé à peu près pur, f. vers  $123-125^{\circ}$ . Le rendement en dérivé dinitré n'est que de 70 % environ de la quantité d'acétyl-m-phénétidine mise en réaction, mais ce procédé nous a paru cependant le plus convenable pour obtenir facilement et en peu de temps la substance pure, car dans la seconde

nitration l'introduction du produit dans l'acide nitrique peut, sans inconvénient, être faite assez rapidement.

La *dinitro-4-6-acétyl-m-phénétidine* est moins soluble dans l'alcool que les dérivés mononitrés, elle cristallise dans l'acétone ou dans le benzène en aiguilles presque incolores, f. à 125°.

0.1362 gr. Subst. ont donné 19.6 cc. N (19° ; 726 mm.)

Soit trouvé : N = 15.71 %      Calculé pour  $C^{10}H^{11}O^3N^3$  : N = 15.61 %

Ce dérivé fournit par saponification au moyen de l'acide chlorhydrique à 50 %, en chauffant une heure à l'ébullition la *dinitro-phénétidine* correspondante, qui après cristallisation dans l'alcool étendu d'eau est en jolies aiguilles feutrées, jaune citron, f. à 169-170°.

Le groupe « éthoxy » de cette combinaison ne paraît pas être très solidement fixé, car lorsqu'on opère la saponification par la méthode habituelle en chauffant la *dinitro-acétyl-m-phénétidine* au bain-marie, pendant une heure, avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient un mélange de *dinitro-phénétidine* et de *dinitro-aminophénol*, faciles à séparer par une solution de carbonate de soude. Le *dinitro-aminophénol* qui prend naissance dans ces conditions est identique au *dinitro-4-6-m-aminophénol* f. à 231°, décrit autrefois par Blanksma (1), puis par Meldola (2) et dont la constitution a été établie d'une manière certaine.

On peut en revanche saponifier le dérivé acétylé sans éliminer le groupe « éthoxy » en laissant simplement en contact pendant 12 heures et même moins, à la température ordinaire, 1 partie de ce dérivé avec 3 parties d'acide sulfurique concentré.

La constitution de cette *dinitro-4-6-m-phénétidine* et de son *dérivé acétylé*, qui a été préparé également en traitant la base par l'anhydride acétique en présence d'une goutte d'acide sulfurique concentré, découle des deux faits constatés ci-dessus : la formation du *dinitro-4-6-m-aminophénol* à la saponification du dérivé acétylé et le mode de préparation du dérivé acétylé par la nitration des mononitro 4-et-6-acétyl-m-phénétidines.

1) *Rec.*, t. 23, p. 121.

2) *Chem. Soc.*, t. 89, p. 927. Voir aussi Reverdin et Widmer, *Arch. Sc. phys. et nat.*, 1914, t. 37, p. 155.

Nous terminerons en ajoutant, comme remarque générale, que la nitration de l'acétyl-m-phénétidine, en dérivés mononitrés spécialement, donne des rendements qui sont assez inférieurs à ceux que prévoit la théorie et qu'il se forme sans doute, suivant les conditions de la nitration quelques produits secondaires nitrés ou autres que nous n'avons cependant pas caractérisés, étant donné le peu de substance pure que nous avons eu entre les mains. Il faut donc considérer les composés que nous avons décrits, non pas comme les seuls qui puissent prendre naissance dans la nitration de l'acétyl-m-phénétidine, mais comme les principaux.

Nous continuons nos recherches sur la m-phénétidine et ses dérivés.

Laboratoire de Chimie organique  
de l'Université.

Genève, avril 1916.

---