

Contribution à l'étude du groupe de l'acide pyromellithique

Autor(en): **Guhl, Marcel**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mémoires de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles.
Chimie = Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in
Freiburg. Chemie**

Band (Jahr): **4 (1919-1944)**

Heft 2: **Contribution à l'étude du groupe de l'acide pyromellithique**

PDF erstellt am: **23.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-306870>

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.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU GROUPE DE L'ACIDE PYROMELLITHIQUE

par **MARCEL GUHL**

DOCTEUR ÈS-SCIENCES

INTRODUCTION ET PARTIE THÉORIQUE

L'acide pyromellithique, découvert par Erdmann¹, en 1851, a pendant longtemps été peu employé pour des synthèses organiques. Il faut en voir la raison dans la difficulté de sa préparation. Depuis quelques années, les travaux de Philippi² ont rendu à ce produit quelque importance. Cet auteur, appliquant à l'anhydride pyromellithique une réaction bien connue de l'anhydride phtalique, le condensa avec le benzène et ses dérivés sous l'action du chlorure d'aluminium et obtint des produits qui, par élimination d'eau, fournissent des dinaphtanthracène-diquinones, comme les dérivés analogues de l'anhydride phtalique donnent des anthrachinones. Ces travaux poussèrent différents auteurs à rechercher une méthode pratique de synthèse de l'acide pyromellithique. H. Meyer et K. Steiner³ reprirent des anciens essais consistant à oxyder le charbon de bois par l'acide azotique concentré, en acide mellithique, lequel donne par élimination d'anhydride carbonique, l'acide pyromellithique. Philippi⁴ suivit d'abord le même chemin, mais les mauvais rendements obtenus l'obligèrent à chercher une autre synthèse. Il prépara un mélange d'éthyl-diméthyl-benzènes, en condensant le xylène technique avec le chlorure d'acétyle et en réduisant les cétones isomères ainsi obtenues. Ce mélange traité de nouveau par le chlorure d'acétyle donnait de nouvelles cétones qui, par oxydation, fournissent toutes de l'acide

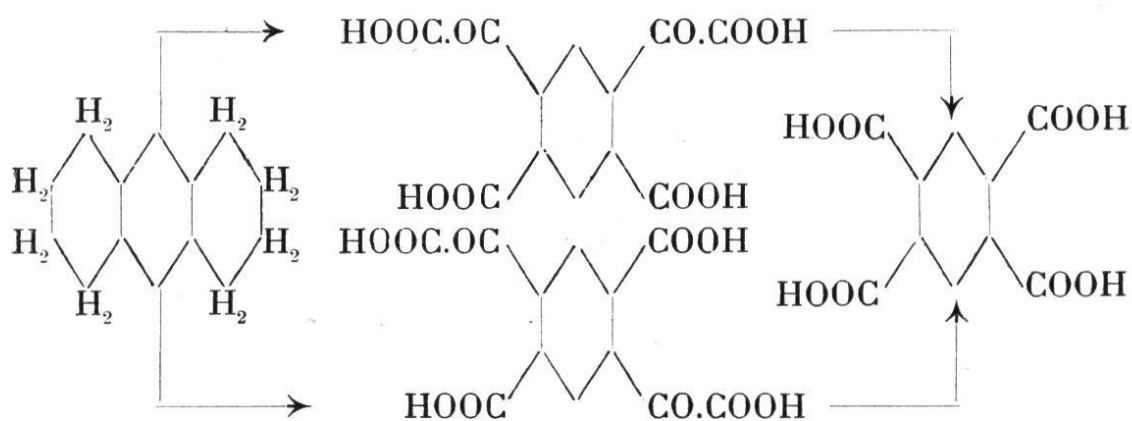
¹ A 80 281 (1851).

² M 32 634 (1911); cf. aussi DIESBACH et SCHMIDT: Helv. 7 644) 1924).

³ M 35 391 (1914). ⁴ A 428 286 (1922).

pyromellithique. De Diesbach et Schmidt¹ préparèrent l'acide pyromellithique en oxydant un mélange d'acides α et β -cumidiniques. Ce mélange avait été obtenu en échangeant les atomes de brome du produit de bromuration du xylène technique, contre le cyanogène au moyen de cyanure cuivreux et de pyridine et en saponifiant les dinitriles ainsi obtenus.

Toutes ces méthodes ont été dépassées par la nouvelle préparation de l'acide pyromellithique découverte par J. von Braun et G. Lempke². Ces auteurs obtiennent par oxydation de l'octohydroanthracène au permanganate de potassium en solution alcaline un mélange d'acides diphthaloniques. Ces acides donnent par oxydation au permanganate de potassium en solution acide, de l'acide pyromellithique.



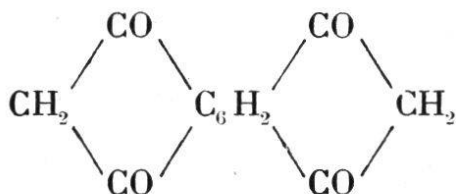
Comme l'octohydroanthracène, que l'on prépare par hydrogénation de l'anthracène, est devenu un produit technique, l'acide pyromellithique est maintenant facile à obtenir. C'est à juste titre cependant, que von Braun met en garde contre des espérances trop grandes en voulant appliquer à l'acide pyromellithique les réactions nombreuses propres à l'acide phtalique. Il cite à ce sujet les essais d'Ephraïm³ qui condensa l'éther acétique avec l'éther éthylique de l'acide pyromellithique sous l'action de l'éthylate de sodium. Tandis que cette condensation était tout à fait

¹ Helv. 6 548 (1923).

² B 57 681 (1924).

³ B 34 2779 (1901).

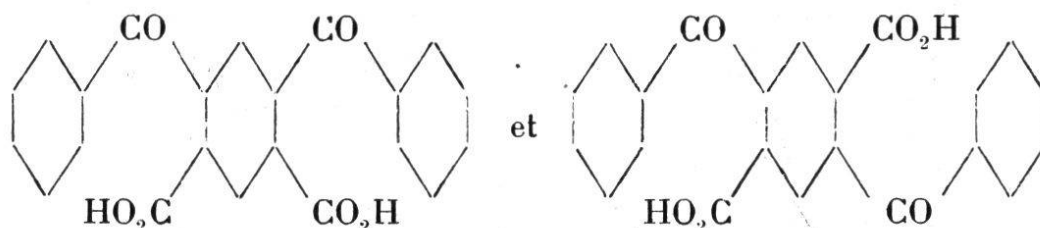
analogue à celle qui s'effectue par l'action des mêmes réactifs sur l'éther éthylique de l'acide phtalique, il n'en était pas de même dans la suite de l'opération. Ephraïm ne put obtenir une tétracétone tricyclique:



analogue au dicétohydrindène.

Silberrad ¹ appliquant à l'anhydride pyromellithique la synthèse de la fluoresceïne remarqua que la réaction ne se faisait que d'un côté et obtint un acide dicarbonique de la fluoresceïne.

Même lorsque les deux paires de carboxyles de l'acide pyromellithique réagissent normalement comme ceux d'un acide phtalique, il peut y avoir formation d'isomères. Ainsi, dans les condensations de l'anhydride pyromellithique avec le benzène décrites par Philippi ², on obtient deux isomères correspondant aux types suivants:



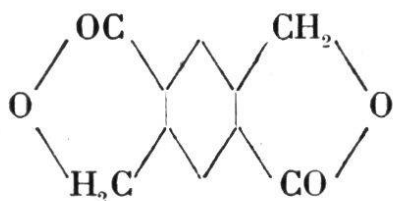
Si l'on veut être sûr de la constitution de produits semblables il faut prendre comme point de départ, non pas l'acide pyromellithique, mais les acides α - ou β -cumidiques ou leurs dérivés, comme l'ont fait de Diesbach et ses élèves.

C'est de cette façon que de Diesbach et Zurbriggen ³ sont parvenus à obtenir dans la série de l'acide pyromellithique les deux analogues de la phtalide qu'ils appelèrent para- et meta- pyromellithides.

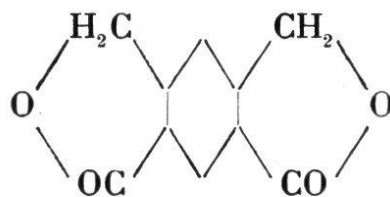
¹ Soc. 89 1787-1811 (1906).

² Loc. cit.

³ Helv. 8 546 (1925).



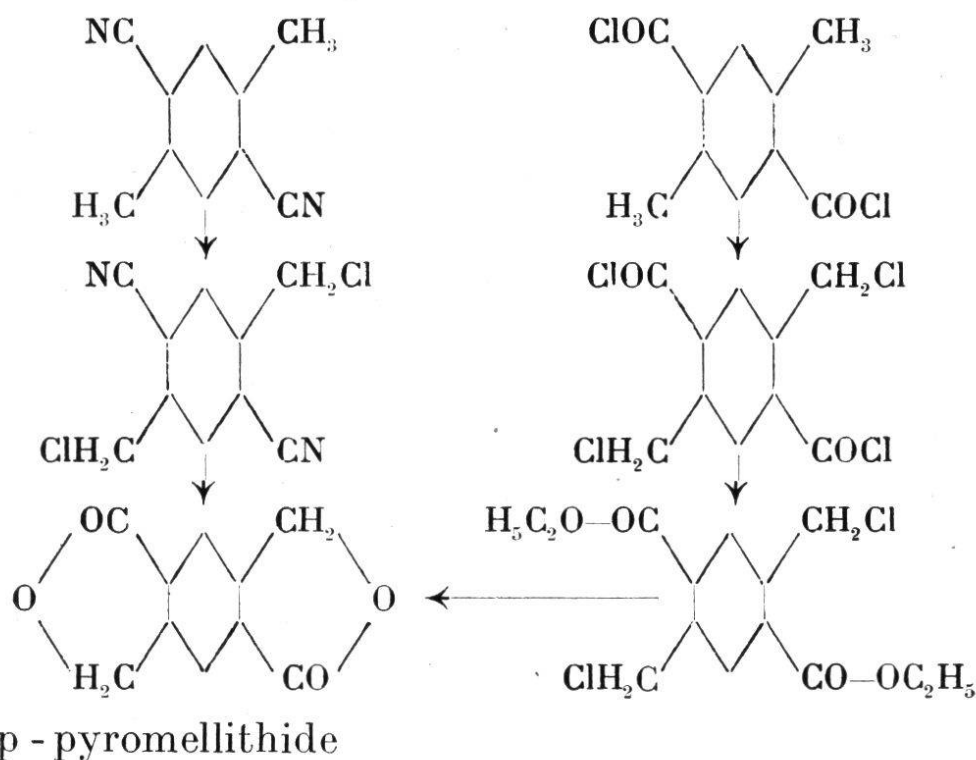
p-pyromellithide



m-pyromellithide

Pour arriver à ce but, ils appliquèrent aux acides cumidiniques, à leurs nitriles ou à leurs chlorures, les méthodes qui ont été employées pour l'acide o-toluylique ou ses dérivés. Parmi ces méthodes on peut citer la préparation de la phtalide de S. Gabriel et R. Otto ¹ consistant à transformer par chloruration l'o-cyanotoluène en chlorure d'o-cyanobenzyle et à saponifier le produit obtenu. On peut citer aussi la méthode de Davies et Perkin ² consistant à transformer le chlorure de l'acide o-toluylique en chlorure de l'acide ω-chloro-o-toluylique, et à préparer par traitement à l'alcool absolu l'éther de cet acide. Cet éther, chauffé au-dessus de son point de fusion, fournit avec perte de chlorure d'éthyle, de la phtalide.

Appliquées à la série de l'acide pyromellithique ces réactions ont lieu d'après le schéma suivant :

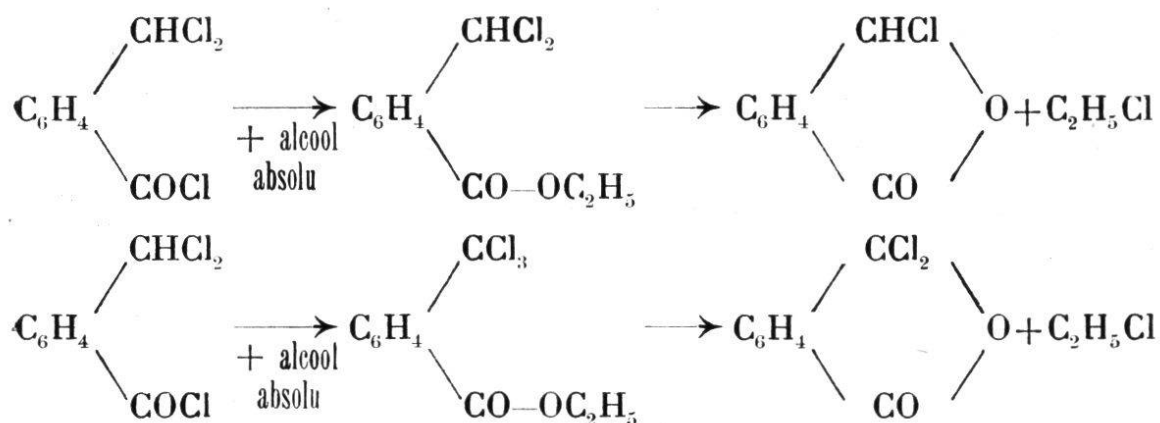


¹ B 20 2222 (1887).

² Soc. 121 2202 (1922)

Pour la *m*-pyromellithide le schéma partant de dérivés de l'acide α -cumidinique est analogue.

Davies et Perkin¹ ne se sont pas contentés de la réaction citée plus haut. En poursuivant l'halogénéation du chlorure de l'acide *o*-toluylique, ils arrivèrent à introduire dans le groupement méthyle, deux et même trois atomes d'halogène. Les éthers des produits obtenus peuvent par condensation interne donner des dérivés intéressants.



Tandis que la première réaction conduit à une chlorophthalide, la seconde devrait être un mode de préparation d'un chlorure asymétrique de l'acide phtalique. Ce chlorure asymétrique a été préparé par Ott² en chauffant le chlorure de phtalyle normal avec du chlorure d'aluminium. Ce produit est peu stable. Il se transforme à haute température et en conséquence par distillation en chlorure normal. C'est probablement pour cette raison que Davies et Perkin n'ont pas obtenu le chlorure asymétrique attendu, comme l'indique le schéma ci-dessus, mais le chlorure de phtalyle normal.

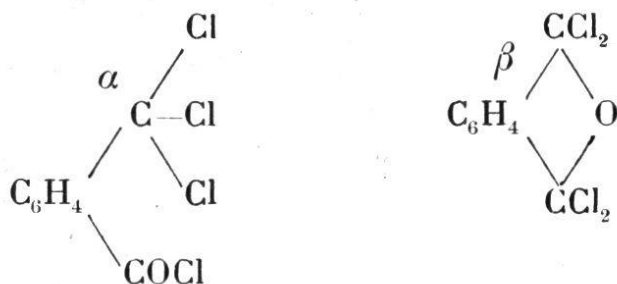
Cette réaction peut encore se compliquer du fait qu'il existe un isomère du chlorure de l'acide ω -trichlore-*o*-toluylique. Gerichten³ a constaté que si l'on chauffe le chlorure de phtalyle normal avec un excès de penta-chlorure de phosphore en tube scellé, on obtient deux tétra-

¹ Loc. cit.

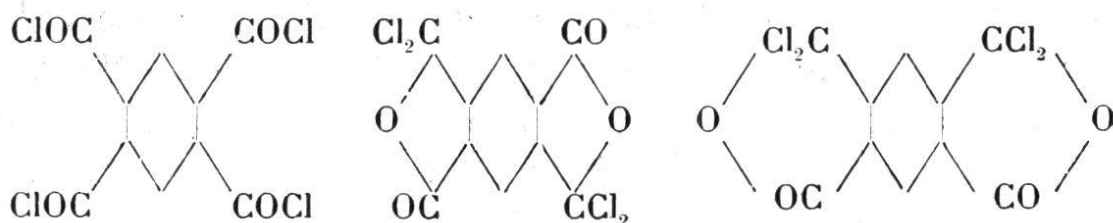
² A 392 275 (1912).

³ B 13 419.

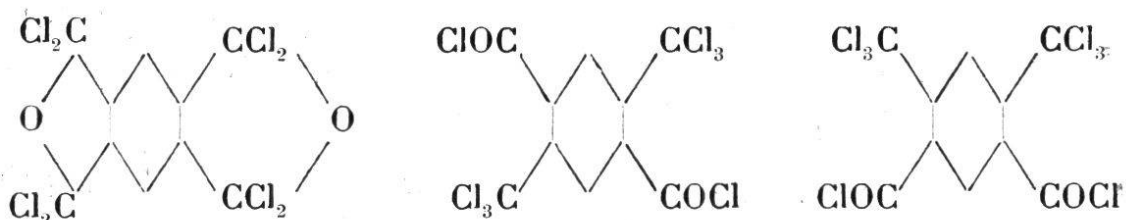
chlorures: une modification appelée α fondant à 88° et une modification β fondant à 48° . Haller et Guyot¹ ont prouvé que la modification α est le chlorure de l'acide ω -trichloro- o -toluylique donc un produit asymétrique tandis que la modification β doit être le tétrachlorure de phtalyle symétrique.



Si, pour les chlorures de phtalyle il existe déjà des isoméries, elles ont encore bien plus de possibilités de se produire pour les chlorures de l'acide pyromellithique. Si même on fait abstraction de toutes formules dans lesquelles les deux paires de chaînes secondaires sont substituées différemment, il reste encore pour les tétrachlorures les trois formules:



et pour les octochlorures les trois formules:



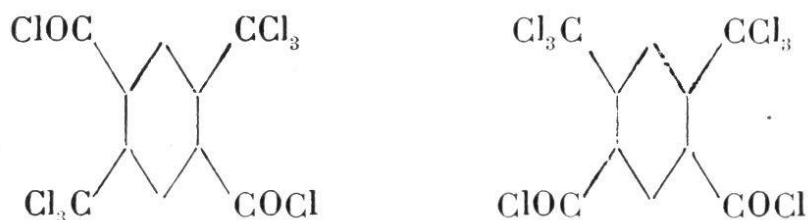
Le but du présent travail était l'étude de ces isomères, mais pour cela il fallait, comme de Diesbach et Zurbriggen s'étaient servis du brome comme agent halogénant dans leurs travaux, reprendre d'abord les mêmes essais en remplaçant le brome par le chlore.

¹ Bl. (III), 1 873 (1897).

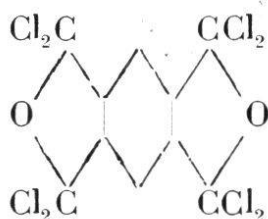
Les résultats obtenus ont été les suivants : La chloruration du dinitrile de l'acide β -cumidinique conduit à un dérivé dichloré soit le 2,5-dicyano-1,4-bis (chlorométhyl) —benzène (formule page 62), mais il n'a pas été possible de pousser la chloruration plus loin. De Diesbach et Zurbriggen pouvaient, suivant la quantité d'halogène employée, obtenir soit le dérivé bibromé, soit le dérivé tétrabromé. La chloruration du dinitrile de l'acide α -cumidinique, conduit facilement à un dérivé tétrachloré soit le 4,6-dicyano-1,3-bis (dichlorométhyl)-benzène (formule page 63). De Diesbach et Zurbriggen ne pouvaient dans le même cas introduire qu'un seul atome de brome par groupement méthylique.

La chloruration des chlorures des acides α - ou β -cumidiniques présente quelques différences avec leur bromuration. De Diesbach et Zurbriggen ont pu introduire par groupement méthyle, un ou deux atomes de brome. Il ne leur a pas été possible d'en introduire trois. Les chlorurations correspondantes semblent par contre se produire avec une plus grande facilité. Dans le cas de l'acide β -cumidinique j'ai pu isoler, ou du moins constater la présence intermédiaire des dérivés contenant un et deux atomes de chlore par groupement méthyle. Cela n'a par contre pas été le cas pour l'acide α -cumidinique où il se forme de suite un dérivé contenant trois atomes de chlore par groupement méthyle. Toutes ces réactions sont rendues difficiles par le fait que si l'on veut trop élever la température pour activer la chloruration, il y a élimination des groupes CO—Cl qui sont remplacés par un atome de chlore. On sait qu'il en est de même lorsqu'on soumet les sulfochlorures de toluène à l'action du chlore. Lorsque deux atomes d'hydrogène du groupement méthyle ont été substitués par du chlore, le groupement SO₂—Cl est aussi éliminé et remplacé par un atome de chlore. L'étude des dérivés octochlorés, terme de la chloruration, peut se résumer de la façon suivante :

Si la réaction avait eu lieu comme Davies et Perkin l'ont constaté pour le chlorure de l'acide o-toluylique, on devrait, suivant le produit de départ obtenir deux isomères :



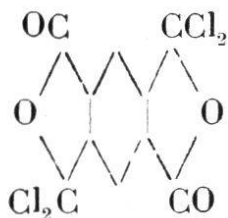
En réalité, on obtient dans les deux cas, le même produit final qui ne présente presque plus les propriétés d'un chlorure d'acide. On peut par exemple le cristalliser de l'alcool absolu sans que sa composition soit en rien modifiée. On est en présence d'un octochlorure symétrique de l'acide pyroméllithique correspondant à la modification β du chlorure de phtalyle, dont la formule de constitution serait :



Cette supposition se vérifie encore par le fait que si l'on applique à la série de l'acide pyroméllithique les méthodes employées par Gerichten pour la préparation des tétrachlorures de phtalyle, on obtient dans tous les cas et exclusivement l'octochlorure symétrique. Ces méthodes sont : chauffer à 200° en tube scellé avec du pentachlorure de phosphore en excès, l'acide pyroméllithique, son anhydride, son chlorure, la para- ou la meta-pyroméllithide.

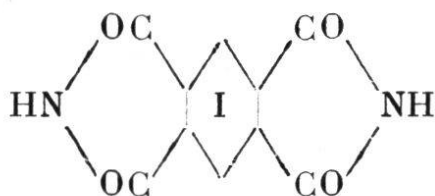
Ce résultat rendait impraticable le chemin que je m'étais proposé de suivre pour la préparation des tétrachlorures asymétriques de l'acide pyroméllithique (réaction II page 55). Pour arriver au but j'appliquai alors au tétrachlorure normal de l'acide pyroméllithique, la méthode

que Ott¹ avait employée pour transformer le chlorure de phtalyle symétrique en chlorure de phtalyle asymétrique, c'est-à-dire, je le chauffai avec du chlorure d'aluminium. J'obtins de la sorte un seul chlorure, exempt d'isomères, dont la formule doit être :



car il donne par réduction uniquement de la p-pyromellithide. Ce chlorure chauffé au-dessus de son point de fusion (227°) se transforme de nouveau en chlorure normal (P. de F. 89°) analogie avec le chlorure de phtalyle correspondant, qui se transforme aussi à haute température en chlorure de phtalyle normal.

H. Meyer et K. Steiner² ont étudié les diimides de l'acide pyromellithique. Ils ont admis l'existence de trois isomères. D'après eux la diimide normale de formule



peut être obtenue en chauffant le sel d'ammonium de l'acide pyromellithique au-dessus de 200°, ou en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec sur de l'anhydride pyromellithique chauffé à 200°. Cette diimide dissoute dans les alcalis caustiques se transformerait en une amide acide que ces auteurs n'ont pas identifiée. Par l'action d'une solution concentrée d'ammoniaque, la diimide se transformerait en une tétramide qui a été identifiée.

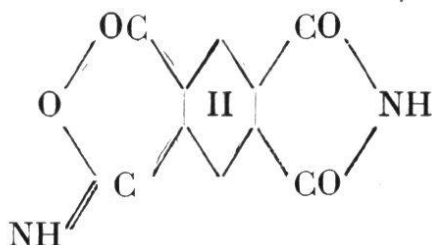
Après avoir sublimé la diimide normale à 300° dans le vide, Meyer et Steiner disent avoir obtenu un produit jaune qui, sauf sa coloration, ne montre aucune différence

¹ Loc. cit.

² Loc. cit.

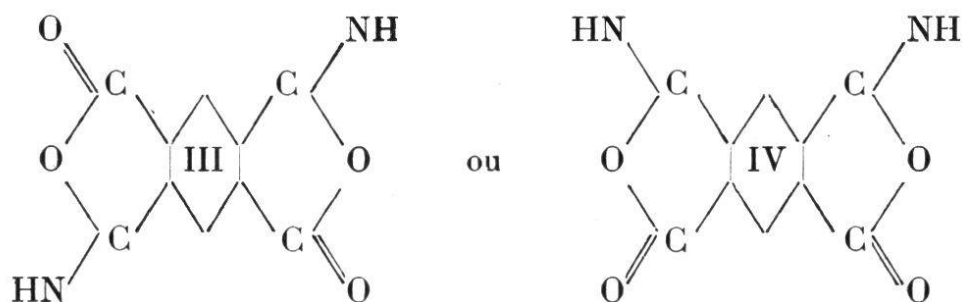
de propriétés avec la diimide normale et qui perd sa coloration jaune par cristallisation dans les acides dilués.

Ils admettent pour ce produit de sublimation la formule



En dernier lieu, les deux auteurs ont repris d'anciens essais de Wöhler¹ consistant à chauffer à haute température le sel d'ammonium de l'acide mellithique. Ils ont effectué cette expérience à 300° dans le vide. Parmi les produits de décomposition on peut isoler avec un rendement de 10% environ un produit jaune intense difficilement soluble dans les solvants organiques et dont l'analyse concorde avec celle de la diimide de l'acide pyromellithique. Par cuisson prolongée avec de l'alcali on obtient l'acide pyromellithique.

Ils attribuent à ce produit l'une des deux formules:

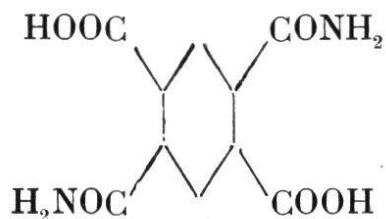


J'ai repris pour contrôle les essais précités et j'ai de plus essayé d'obtenir ces différentes imides par l'action de l'ammoniaque sur les chlorures de l'acide pyromellithique.

Si l'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec dans une solution benzénique du chlorure normal de l'acide pyromellithique, on obtient la diimide normale dé-

¹ A 37 283 (1841).

crité par Meyer et Steiner et point de tétramide. Si l'on traite à froid le chlorure normal par une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque, on obtient l'amide acide de formule



que j'ai confirmée par l'analyse. Ce produit chauffé vers 200° se transforme par élimination d'eau en diimide normale.

Si l'on soumet le chlorure asymétrique de l'acide pyromellithique aux mêmes opérations on obtient uniquement l'amide acide indiquée plus haut.

En sublimant les diimides normales obtenues soit de cette façon, soit d'après Meyer et Steiner, j'ai toujours obtenu un produit de sublimation absolument blanc qui était la diimide normale. Je crois que la formule II est à rejeter.

En ce qui concerne les formules III et IV, la formule III serait la plus vraisemblable et en concordance avec le chlorure asymétrique, mais il n'est pas bien prouvé qu'elle puisse s'appliquer au produit étudié. Ce produit jaune est soluble dans le carbonate de sodium, tandis que la diimide normale ne l'est pas. Il devrait, après avoir été dissous dans un alcali, donner en acidulant la solution soit de l'amide acide, soit de l'acide pyromellithique. Cela ne semble pas le cas comme il sera décrit dans la partie expérimentale. Le doute subsiste donc sur la constitution de ce produit isomère. Les propriétés de ces corps sont trop peu caractéristiques pour qu'une différence de coloration suffise à distinguer deux produits de même constitution procentuelle. Malheureusement, la difficulté de sa préparation empêche une étude approfondie de l'isomère supposé, qui serait certainement nécessaire et intéressante.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Produits de départ.

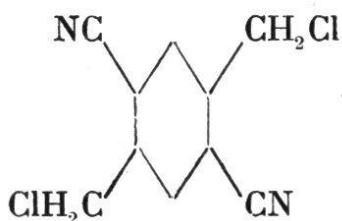
Les dinitriles des acides α - et β -cumidiniques ont été préparés d'après la méthode de Diesbach¹ en échangeant dans les dibromoxylènes correspondants l'atome de brome contre le cyanogène au moyen de cyanure cuivreux en présence de pyridine à 200°. Les acides correspondants ont été obtenus par saponification de ces nitriles.

L'acide pyromellithique a été préparé par la méthode de von Braun et G. Lempke (voir introduction page: 52).

Son chlorure a été préparé par la méthode de von Baeyer² en chauffant l'acide pyromellithique avec un excès de pentachlorure de phosphore et distillant dans un fort courant d'air.

Von Baeyer ne donne ni point de fusion ni analyse du produit obtenu. Ce produit très impur cristallise mal de la ligroïne. Le tétrachlorure normal doit fondre à 89° comme il sera prouvé plus bas, les produits préparés d'après Baeyer fondent entre 75° et 82°.

1) 2,5-Dicyano-1,4-bis (chlorométhyl)-benzène



Pour toutes les chlorurations qui suivent, le courant de chlore qui provenait d'une bouteille de chlore liquide, était amené par un tube de verre au fond d'une éprouvette à parois épaisses, rodée à un réfrigérant à reflux

¹ Helv. 6 540 (1923).

² A suppl. 7 36 (1870).

On fait passer un courant de chlore dans 5 gr de 2,5-dicyano-1,4-diméthylbenzène fondu et maintenu à la température de 210°-220°. Peu à peu on abaisse cette température jusqu'à 175° environ et on l'y maintient jusqu'à la fin de l'opération, c'est-à-dire jusqu'à ce que le poids de la masse ait augmenté de 2,5 gr environ, ce qui nécessite 6-7 heures. On reprend le produit de réaction par du benzène bouillant, on filtre la solution chaude de quelques impuretés et on laisse cristalliser. Il se dépose de petites aiguilles blanches qui recristallisées de l'alcool, fondent à 131-131,5°. Le 2,5-dicyano-1,4-bis (chlorométhyl)-benzène est assez soluble dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique glacial¹. Il est insoluble dans l'eau.

Pour l'analyse le produit a été cristallisé 2 fois de l'acide acétique glacial et séché à 100°.

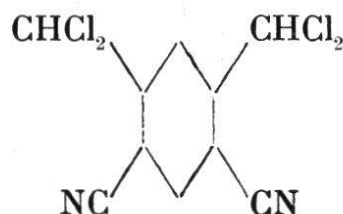
I. 0,1332 gr. de substance ont donné 15,2 cm³ N (15°, 716,1 mm)

II. 0,2212 gr. de substance ont donné 0,2784 gr. Ag Cl.

	I	II
C ₁₀ H ₆ N ₂ Cl ₂ calculé	N 12,45	Cl 31,52 %
trouvé	12,56	31,13 %

Chauffé avec de l'acide sulfurique de 70% le produit donne comme le dérivé bromé correspondant de la p-pyromellithide².

2) 4,6-Dicyano-1,3-bis (dichlorométhyl)-benzène.



On fait passer un courant de chlore durant 7 heures environ dans 5 gr. de 4,6-dicyano-1,3-diméthylbenzène fondu, et maintenu à une température de 170-180°.

¹ Les solubilités s'entendent tant qu'il n'est pas indiqué autrement pour le solvant à la chaux.

² DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, Helv. 8 549 (1925).

On ne peut se baser sur l'augmentation du poids, le nitrile étant partiellement entraîné par le courant de chlore. On dissout la masse dans du benzène bouillant, on filtre la solution à chaud et on la laisse reposer pendant deux ou trois jours sous une cloche à vide. Il se dépose une masse cristalline jaunâtre que l'on recristallise 1-2 fois de l'acide acétique glacial. On obtient ainsi des rosettes légèrement jaunâtres ramollissant à 131° et fondant à 137°. Le 4,6-dicyano-1,3-bis (dichlorométhyl)-benzène est très soluble dans l'alcool et le benzène, un peu moins dans l'acide acétique. Il est insoluble dans l'eau.

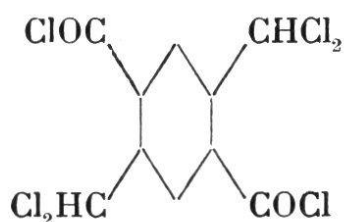
Pour l'analyse le produit a été cristallisé deux fois de l'acide acétique glacial et séché à 100°.

I. 0,1221 gr. de substance ont donné 11,1 cm³ N (18°, 707mm)

II. 0,1556 gr. de substance ont donné 0,3018 gr. Ag Cl

	I	II
C ₁₀ H ₄ N ₂ Cl ₄ calculé	N 9,53	Cl 48,26 %
trouvé	9,75	47,98 %

3) *Dichlorure de l'acide 1,4-bis (dichlorométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique.*



On chauffe sur le bain-marie au réfrigérant à reflux, 5 gr. d'acide β -cumidinique avec 11,5 gr. de pentachlorure de phosphore (théorie: 10,5 gr.) et 15 cm³ de benzène, jusqu'à dissolution complète. On évapore ensuite dans le vide le benzène et l'oxychlorure de phosphore formé, et l'on répète cette opération après avoir redissous la masse dans du benzène frais, et filtré la solution à chaud. Ainsi on élimine les dernières traces de composés phosphorés. On cristallise le dichlorure de la ligroïne: (P.F. 116°).

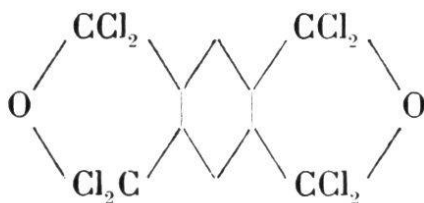
On soumet à la chloruration 5 gr. de ce chlorure cristallisé. Au début l'on reste à 160° et lorsqu'on constate

qu'il n'y a plus de dégagement d'acide chlorhydrique, on élève peu à peu la température jusqu'à 180-190°. Lorsque l'augmentation de poids est d'environ 5 gr., on arrête la chloruration. Le produit de réaction devenu solide est dissous dans peu de benzène bouillant. Il se dépose par refroidissement de la solution préalablement filtrée, de fines aiguilles blanches, qui après une deuxième cristallisation du benzène fondent à 110-111°. C'est le dichlorure de l'acide 1,4-bis (dichlorométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique. Ce chlorure peut se conserver assez longtemps de préférence dans le vide. Le rendement est bon.

Cristallisé deux fois du benzène et séché à 90° le produit a donné à l'analyse le résultat suivant :

0,2059 gr. de substance ont donné 0,4830 gr. Ag Cl
 $C_{10} H_4 O_2 Cl_6$ calculé Cl 57,69 %
 trouvé 58,0 %

4) *Octochlorure symétrique de l'acide pyromellithique.*



A

Lorsque l'on continue la chloruration précédente tout en élevant peu à peu la température jusqu'à 265°, et que l'on extrait le produit de réaction qui s'est solidifié par refroidissement, au benzène bouillant, on obtient par évaporation de la solution dans le vide, une masse cristalline fondant à 260-265°. Ce produit ne possède plus la propriété d'un chlorure d'acide de former un éther avec un alcool. Il cristallise sans changement de l'alcool absolu, en aiguilles blanches fondant à 267-268°. Il est de même cristallisable de l'acide acétique glacial et de l'acide formique 100% sans modification, tandis que les chlorures d'acides sont en général par ces réactifs transformés en acide correspondant. L'eau bouillante ne le décompose pas. Les alcalis

caustiques concentrés bouillants le saponifient et l'on peut en acidulant la solution alcaline, en extraire l'acide pyromellithique formé.

Pour l'analyse le produit a été cristallisé de l'alcool et séché à 100°.

0,1966 gr. de substance ont donné 0,5152 gr. Ag Cl.
 $C_{10}H_2O_2Cl_8$ calculé Cl 64,81 %
trouvé 64,82 %

Remarque: Si l'on élève la température pendant cette chloruration au-dessus de 270°, le produit de réaction reste liquide même à froid. Ce liquide, chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, dégage beaucoup d'acide chlorhydrique. En diluant avec un peu d'eau il se dépose des cristaux solubles dans du carbonate de sodium, et que l'on purifie en faisant bouillir cette solution avec du noir animal, et en reprecipitant par l'acide chlorhydrique.

Cet acide a été identifié comme acide 2,5-dichloroterephtalique (P. F. 305°)¹. Il y a donc eu à haute température élimination des groupements COCl et remplacement par des atomes de chlore.

B

Si l'on opère pour l'acide α -cumidinique comme il a été indiqué sous 3 pour l'acide β -cumidinique, en maintenant la température de chloruration à 200° seulement, on obtient comme produit de réaction directement l'octochlorure décrit ci-dessus fondant à 267-268°.

0,1027 gr. de substance ont donné 0,2695 gr. Ag Cl
 $C_{10}H_2O_2Cl_8$ calculé Cl 64,81 %
trouvé 64,91 %

C

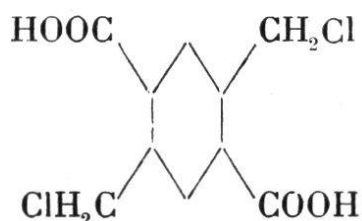
On chauffe en tube scellé durant 8 heures à 200-210° un mélange de 2 gr. de p-pyromellithide et 13 gr. de pen-

¹ LEVY, Andreocci B 21 1464, 1959.

tachlorure de phosphore. Par distillation à 110° dans un courant de CO₂, on élimine les produits phosphorés mélangés au produit de réaction qui ne distille pas et l'on cristallise ce dernier de la ligroïne. L'octochlorure de l'acide pyromellithique ainsi obtenu fond vers 250-260°. Après cristallisation de l'alcool on obtient des aiguilles blanches fondant à 267-268°.

Si l'on remplace dans l'essai précédent la p-pyromellithide par la m-pyromellithide, l'acide pyromellithique ou son anhydride, on obtient le même produit fondant à 267-268°.

5) *Acide 1,4-bis (chlorométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique.*



Quand on soumet à la chloruration le chlorure de l'acide β-cumidinique cristallisé (N° 3) en ne dépassant pas 160°, on obtient le dichlorure de l'acide 1,4-bis (chlorométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique. Il n'a cependant jamais pu être obtenu complètement pur. Mais si l'on traite ce produit brut avec 8 fois son poids d'acide formique 100% à 85-90°, il se forme l'acide 1,4-bis (chlorométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique par formation d'acide chlorhydrique et d'oxyde de carbone. Lorsque le dégagement d'oxyde de carbone a cessé, ce qui se produit après quelques minutes, la réaction est terminée. L'acide qui s'est précipité est lavé plusieurs fois à l'eau, puis une fois au benzène bouillant, pour éliminer les dernières traces de chlorure qui auraient pu ne pas réagir.

L'acide ainsi obtenu cristallise de l'acide acétique en fines aiguilles blanches qui se décomposent à 325°. Il est soluble dans l'alcool; insoluble dans l'eau et le benzène.

Cristallisé de l'acide acétique et séché à 110°, le produit a donné à l'analyse le résultat suivant:

0,1344 gr. de substance ont donné 0,1472 gr. Ag Cl
 $C_{10} H_8 O_4 Cl_2$ calculé Cl 26,96 %
 trouvé 27,09 %

6) *Ether diéthylique de l'acide 1,4-bis (chlorométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique.*

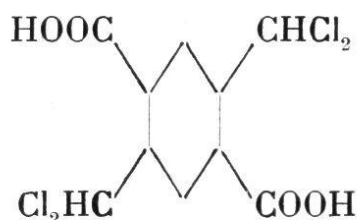
Quand on digère à froid le dichlorure de l'acide 1,4-bis (chlorométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique brut (N° 5) par un fort excès d'alcool absolu, il se produit instantanément l'éther correspondant, avec grand dégagement de chaleur. Par cristallisations répétées de l'alcool, on obtient l'éther diéthylique de l'acide 1,4-bis (chlorométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique fondant à 132°. Ce sont de petits prismes blancs, solubles dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique. Ils sont insolubles dans l'eau.

Le produit analysé a été obtenu par cristallisation fractionnée de l'alcool et séché à 100°.

0,2274 gr. de substance ont donné 0,2014 Ag Cl
 $C_{14} H_{16} O_4 Cl_2$ calculé Cl 22,22 %
 trouvé 21,91 %

Chauffé au-dessus de son point de fusion le produit donne avec élimination de chlorure d'éthyle de la p-pyromellithide.

7) *Acide 1,4-bis (dichlorométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique.*



Quand on traite le dichlorure de l'acide 1,4-bis (dichlorométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique (N° 3) par de l'acide formique 100% (analogue à 5), on obtient l'acide 1,4-bis (dichlorométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique. Il cristallise de l'acide acétique en fines aiguilles blanches

qui se décomposent à 270°. Il est insoluble dans l'eau et le benzène. Le rendement est presque quantitatif.

Pour l'analyse le produit a été cristallisé de l'acide acétique et séché à 110°.

0,1177 gr. de substance ont donné 0,2067 gr. Ag Cl

$C_{10} H_6 O_4 Cl_4$ calculé Cl 43,72%

trouvé 43,44%

8) *Ether diéthylique de l'acide 1,4-bis (dichlorométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique.*

Quand on traite le dichlorure de l'acide 1,4-bis (dichlorométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique (3) avec de l'alcool absolu en excès, l'on obtient l'éther diéthylique correspondant sous forme de prismes blancs fondant à 127,5°. L'éther diéthylique de l'acide 1,4-bis (dichlorométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique, est soluble dans l'alcool et l'acide acétique. Il est insoluble dans l'eau. Le rendement est quantitatif.

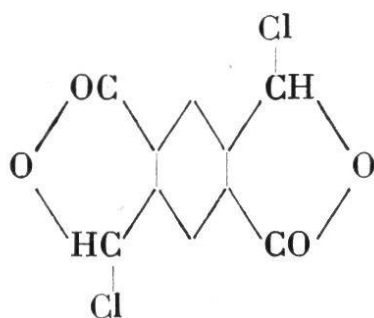
Pour l'analyse le produit a été cristallisé trois fois de l'alcool et séché à 100°.

0,2509 gr. de substance ont donné 0,3738 gr. Ag Cl.

$C_{14} H_{14} O_4 Cl_4$ calculé Cl 36,55%

trouvé 36,85%

9) *Dilactone de l'acide 1,4-bis (chloroxyméthyl)-benzène 2,5-dicarbonique.*



Lorsqu'on chauffe l'éther diéthylique ci-dessus à 190°, il se produit un vif dégagement de chlorure d'éthyle. Lorsque ce dégagement a cessé, la masse est devenue solide.

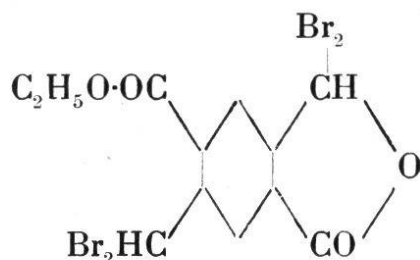
On la cristallise de l'acide acétique glacial. Elle forme de petites aiguilles jaunâtres fondant à 262-263°.

La dilactone de l'acide 1,4-bis (chloroxyméthyl)-benzène-2,5-dicarbonique, est soluble dans l'alcool et l'acide acétique. Elle est insoluble dans l'eau.

Cristallisé de l'acide acétique et séché à 100°, ce produit a donné à l'analyse le résultat suivant :

0,1064 gr. de substance	ont donné	0,1166 gr. Ag Cl
$C_{10} H_4 O_4 Cl_2$ calculé	Cl	27,38%
	trouvé	27,11%

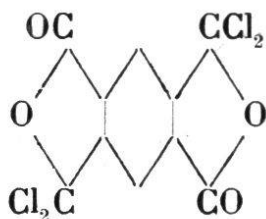
10. *Ether éthylique de la lactone de l'acide-1-bromoxyméthyl-4-dibromométhyl benzène-2,5-dicarbonique.*



On chauffe l'éther diéthylique de l'acide 1,4-bis (dibromométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique¹ au-dessus de son point de fusion. La masse devient solide et dégage du bromure d'éthyle. On cristallise de l'acide acétique. Le produit fond à 253° et se décompose au-dessus de cette température. Il n'a pu être obtenu de pyromellithide bi-bromée.

0,2284 gr. de substance	ont donné	0,2801 Ag Br.
$C_{12} H_9 O_4 Br_3$ calculé	Br	52,47%
	trouvé	52,18%

11. *Chlorure asymétrique (2,5) de l'acide pyromellithique.*



¹ DE DIESBACH et ZURBRIGGEN, Helv. 6 553 (1925).

Ott¹ obtenait, lorsqu'il chauffait sur le bain-marie le chlorure de phtalyle symétrique avec du chlorure d'aluminium, le chlorure de phtalyle asymétrique. On a constaté ce même fait pour le chlorure symétrique de l'acide pyromellithique.

On mélange intimement 1 gr. de chlorure symétrique de l'acide pyromellithique avec 0,8 gr. de chlorure d'aluminium. On chauffe ce mélange durant trois heures dans un bain de paraffine à 110°² environ. Pour détruire le chlorure d'aluminium on jette le tout sur de la glace et on lave le résidu 1-2 fois à l'eau. Le résidu séché est dissous dans du benzène bouillant et la solution est filtrée à chaud. Il se dépose dans la solution refroidie le chlorure asymétrique de l'acide pyromellithique sous forme de paillettes légèrement teintées. Ces paillettes fondent à 225-227°.

Le produit séché peu de temps à 110° a donné à l'analyse le résultat suivant :

0,1391 gr. de substance ont donné	0,2437 gr. Ag Cl
C ₁₀ H ₂ O ₄ Cl ₄ calculé	Cl 43,25%
trouvé	43,34%

Ce produit est cristallisable du benzène, de l'alcool et de l'acide acétique. Il n'est cependant pas à conseiller de soumettre à une recristallisation les paillettes obtenues du benzène. On constate que par traitement à l'alcool ou à l'acide acétique, le chlorure se transforme peu à peu en anhydride puis en acide pyromellithique.

Preuve de constitution : On introduit dans un ballon 40 cm³ d'acide acétique glacial et un peu de poudre de zinc. On chauffe à l'ébullition et on ajoute en une fois 2 gr. de chlorure asymétrique fraîchement préparé. On filtre après quelques minutes et on lave avec un peu d'acide acétique bouillant. De l'acide acétique cristallisent par refroidissement 0,95 gr. de p-pyromellithide P. de décomp. à 338°

¹ Loc. cit.

² Une température de 80° ou de 180° ne change rien aux résultats.

(80% de la théorie). Il n'y a pas de m-pyromellithide dont la présence, même en petite quantité, donnerait un abaissement considérable du point de fusion. (P. de F. 278°). Pour avoir un bon rendement, il faut éviter d'employer un chlorure qui a été conservé quelques jours ou qui aurait été cristallisé de l'alcool ou de l'acide acétique, car ces produits contiennent tous un peu d'anhydride pyromellithique.

Retransformation en chlorure normal. On chauffe le chlorure asymétrique jusqu'à fusion complète et on laisse refroidir; la masse se solidifie et présente alors un point de fusion de 89°.

Chauffée avec de l'alcool absolu elle se dissout et laisse déposer par addition d'eau à la solution une huile qui devient peu à peu solide, c'est l'éther tétraéthylique de l'acide pyromellithique.

Analyse du chlorure normal préparé de cette façon:

0,1341 gr. de substance ont donné 0,2311 gr. Ag. Cl.

$C_{10} H_2 O_4 Cl_4$ calculé	Cl 43,25 %
trouvé	42,63 %

Cette méthode se prête à la préparation du chlorure normal. En effet, si l'on distille d'après von Baeyer le chlorure normal, cela n'a pas lieu sans grande perte. Il est préférable, après avoir distillé l'oxychlorure de phosphore et le penta-chlorure en excès à 140° dans un courant d'air de reprendre la masse qui reste dans le ballon, de la chauffer avec du chlorure d'aluminium et après avoir isolé d'après la méthode donnée sous (N° 11) le chlorure asymétrique de le transformer par fusion en chlorure symétrique pur.

Notice. — Zurbriggen¹ condensa le chlorure normal de l'acide pyromellithique avec l'éther diéthylique de l'acide malonique, d'après la méthode de Wislicenus². Il n'arriva cependant pas à déterminer la constitution du produit de condensation. J'ai repris le même travail en

¹ Dissertation, Fribourg (1926).

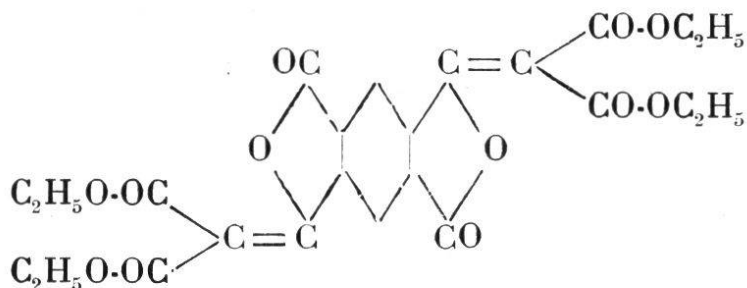
² A 243 23 (1887).

remplaçant le chlorure normal, par le chlorure asymétrique, décrit ci-dessus :

On introduit, dans un ballon à distiller de 200 cm³, muni d'un réfrigérant et d'un tube à chlorure à calcium, une solution de 4 gr. d'éther diéthylique de l'acide malonique dans 40 cm³ d'éther absolu. On ajoute à cette solution 0,5 gr. de sodium. Après 3 heures environ, le sel de sodium de l'éther malonique s'est complètement formé. Peu à peu on ajoute 2 gr. de chlorure asymétrique de l'acide pyromellithique et on laisse reposer le produit de réaction durant quelques heures à un endroit frais.

Lorsqu'on traite la masse par de l'eau le chlorure de sodium formé entre en solution, tandis qu'entre la couche d'eau et d'éther se trouve une suspension floconneuse que l'on isole par filtration. Ce produit cristallisé de l'acide acétique fond à 233°. Il est identique à l'éther diéthylique de l'acide α, α' diméthylène- p -pyromellithido- β, β' dicarbonique obtenu par Zurbriggen avec le chlorure normal (P. F 233°). Le rendement n'est pas meilleur; on arrive au 10% environ de la théorie.

On peut cependant supposer que les deux groupes de l'éther diéthylique de l'acide malonique, ont attaqué le chlorure asymétrique en position para. Il faudrait donc attribuer à l'éther dimalonique de l'acide pyromellithique la formule suivante:



12. Diimide normale de l'acide pyromellithique.

Formule I page 59.

On dissout 1 gr. de chlorure normal de l'acide pyromellithique dans 50 cm³ de benzène et on fait passer un courant de gaz ammoniac sec dans la solution refroidie. La

diimide se précipite immédiatement. On essore, on lave au benzène et à l'eau et on sèche. Le produit est identique à celui préparé en chauffant le pyromellithate d'ammonium à 200°¹. La diimide sublime dans le vide à 300° sans changement. Elle est insoluble dans le carbonate de sodium à chaud, mais soluble dans les alcalis caustiques.

Analyse: du produit séché à 100°:

0,1857 gr. de substance ont donné 22,6 cm³ N (13,5° 697,1^{mm}).

C ₁₀ H ₄ O ₄ N ₂ calculé N	12,9%
trouvé	13,15%

13. *Diamide acide (1,4) de l'acide pyromellithique.*

Formule p. 61.

On dissout 1 gr. de chlorure asymétrique de l'acide pyromellitique (N° 11) dans 50 cm³ de benzène et l'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec. On sépare par filtration le produit qui s'est déposé et on le reprend par de l'eau dans laquelle il entre presque totalement en solution. La solution aqueuse acidulée dépose lentement des cristaux blancs solubles dans l'eau bouillante. On est en présence de la diamide acide de l'acide pyromellithique.

Analyse: du produit séché à 100°

0,2075 gr. de substance ont donné 20,6 cm³ N (13° 710,3^{mm})

C ₁₀ H ₈ O ₆ N ₂ calculé N	11,07%
trouvé	11,19

Chauffé au-dessus de 200° il se transforme en diimide (N° 12). On obtient le même produit en dissolvant les chlorures symétrique et asymétrique de l'acide pyromellithique par l'ammoniaque aqueux concentré et en acidulant cette solution. Il se forme aussi, si l'on a dissous la diimide dans la potasse caustique lorsque l'on acidule cette solution alcaline. Cette diimide est pratiquement insoluble dans les solvants organiques.

¹ WÖHLER, A 37 283 (1841).

14. *Diimide asymétrique de l'acide pyromellithique d'après Meyer et Steiner. Formule III p. 60.*

On chauffe 5 gr. de mellithate d'ammonium dans le vide pendant 4 heures à 300°. Il se forme un sublimé jaune et le résidu noirâtre est aussi parsemé d'aiguilles jaunes. On extrait au nitrobenzène. De cette solution précipitent par refroidissement des aiguilles jaunes.

a) La substance est dissoute dans le carbonate de sodium à chaud et la solution est acidulée par l'acide chlorhydrique. Il ne se forme aucun précipité (pas d'amide acide). Par extraction à l'éther on n'obtient pas d'acide pyromellithique.

b) La substance est dissoute à chaud dans le carbonate de sodium; on acidule et on évapore à sec dans le vide à température ordinaire. La masse solide est chauffée dans le vidè à 300°. Il se forme un sublimé jaune identique au produit de départ. Il n'y a donc eu ni formation de l'amide acide qui donnerait l'amide normale ni d'acide pyromellithique qui donnerait son anhydride par sublimation. Ces essais rendent problématique l'existence de cette diimide asymétrique.
