

De l'action de molécules
à fonction carbonyle
sur le chlorure de benzylmagnésium
et quelques homologues

THÈSE

présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

ANDRÉ JACOT-GUILLARMOD

Ingénieur chimiste diplômé

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs A. Perret, Ch.-G. Boissonnas et R. Perrot, autorise l'impression de la présente thèse, intitulée

«De l'action de molécules à fonction carbonyle sur le chlorure de benzylmagnésium et quelques homologues»,

sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 17 avril 1958

Le doyen:
Dr J. Clerc

Le présent travail a été effectué de novembre 1950 à mars 1954 au laboratoire de Chimie organique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de Monsieur le Professeur A. Perret.

Nous exprimons à Monsieur le Professeur A. Perret notre profonde gratitude pour ses précieux conseils et pour l'intérêt bienveillant qu'il nous a témoigné au cours de nos recherches.

Un exemplaire complet de présente thèse peut être consulté à la Bibliothèque de l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel.

Tirage à part des Helvetica Chimica Acta, Volume XL, fascicule VI, 1957,
et Volume LXI, fascicule II, 1958.

A MA FEMME

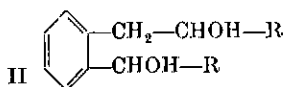
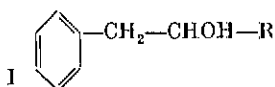
De l'action d'aldéhydes sur le chlorure de benzylmagnésium et quelques homologues

Plusieurs travaux ont montré les particularités réactionnelles du chlorure de benzylmagnésium avec différents composés organiques¹⁾ et en particulier avec les aldéhydes. Parmi ces derniers, le formaldéhyde conduit à la formation d'alcool o-toluique au lieu de benzylcarbinol²⁾.

¹⁾ *H. Gilman & J. E. Kirby*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 352 (1932); *P. R. Austin & J. R. Johnson*, *ibid.* **54**, 655 (1932).

²⁾ *V. Grignard*, Bull. Soc. chim. France [2] **29**, 953 (1903).

Il y a quelques années, *S. Siegel* et coll.³⁾ ont montré que si d'autres aldéhydes aliphatiques R-CHO conduisaient à l'alcool secondaire I, il y avait également une réaction anormale, avec formation d'un diol II.

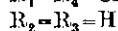
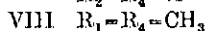
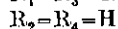
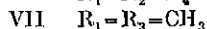
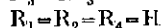
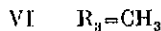
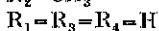
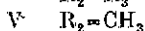
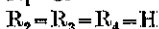
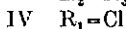
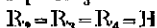
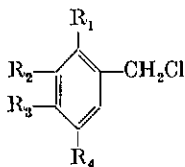


Notre contribution à l'étude de la réaction d'organomagnésiens avec les aldéhydes a consisté principalement dans l'emploi de dérivés du chlorure de benzylmagnésium, substitués sur le noyau ou en α . Nous avons de plus étudié le comportement d'un aldéhyde non-saturé: l'éthyl-2-hexène-2-al. Enfin, nous avons été amené à préparer un certain nombre de composés que *S. Siegel* a synthétisés et dont nous avons complété l'étude⁴⁾.

A. Action de dérivés du chlorure de benzylmagnésium substitués sur le noyau.

La réaction de tels dérivés a été étudiée avec le formaldéhyde par *M. Mousseron*⁵⁾ et *T. Reichstein*⁶⁾. Ces auteurs ont montré que la réaction anormale persiste dans certains cas avec ces composés; cependant, selon *Mousseron*, elle n'est plus totale comme dans le cas du chlorure de benzylmagnésium, elle disparaît même lors de l'emploi d'un dérivé alcoylé en méta.

Comme extension de ces travaux, nous avons fait réagir le butanal avec les magnésiens provenant des dérivés suivants:



Les chlorures d'o-xylyle, de m-xylyle et de p-xylyle sont d'un abord facile; leur synthèse est réalisée par chloration des xylènes correspondants⁷⁾. Le chlorure d'o-chlorobenzyle est obtenu par chloration de l'o-chlorotoluène. Quant aux chlorures de diméthyl-2,4- et diméthyl-2,5-benzyle, ils sont préparés par chlorométhylation des m- et p-xylène⁸⁾.

La préparation des différents magnésiens ne présente pas de grandes difficultés, il ne s'avère pas nécessaire de recourir à la technique de l'entraînement au bromure d'éthyle comme le préconise

³⁾ *S. Siegel & W. Young*, J. Amer. chem. Soc. **66**, 354 (1944); *S. Siegel, W. M. Boyer & R. R. Jay*, *ibid.* **73**, 3237 (1951).

⁴⁾ Composés décrits dans le premier paragraphe de la partie expérimentale.

⁵⁾ *M. Mousseron* et coll., Bull. Soc. chim. France **1948**, 93.

⁶⁾ *T. Reichstein, A. Cohen, M. Ruth & H. F. Meldahl*, Helv. **19**, 413 (1936).

⁷⁾ On a avantage à ne pas chlorer au-delà de 60% de façon à ne pas augmenter la proportion de produits dichlorés.

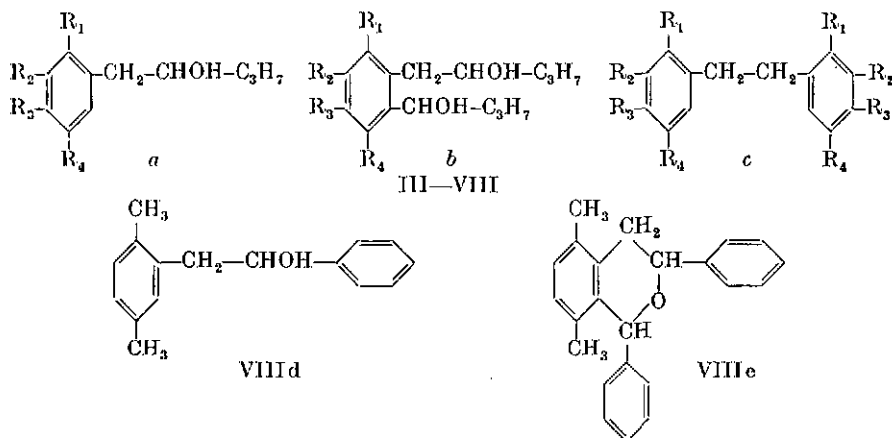
⁸⁾ *J. v. Braun & J. Nelles*, Ber. deutsch. chem. Ges. **67**, 1094 (1934).

Mousseron⁵⁾. Le tableau 1 résume les rendements obtenus en organo-magnésiens, déterminés par titrage⁹⁾.

Tableau 1.

	R-X Moles	Ether	R-Mg-X Rdt		R-X Moles	Ether	R-Mg-X Rdt
III	1,5	600 cm ³	66%	VI	1,3	500 cm ³	58%
IV	1,0	400 cm ³	86%	VII	0,9	430 cm ³	53%
V	1,5	600 cm ³	83%	VIII	0,9	430 cm ³	40%

Dans tous ces cas de substitution, il se produit avec le butanal la réaction anormale avec condensation en ortho d'une deuxième molécule d'aldéhyde. Nous avons pu isoler les différents diols b, de même que les alcools secondaires a et les dibenzyles c correspondant aux magnésiens mis en œuvre; seul le diol résultant de la réaction avec le magnésien du chlorure d'o-chlorobenzyle n'a pas été isolé du fait d'une décomposition en cours de distillation.



Les rendements observés sont condensés dans le tableau 2; la quantité de diol est très variable; il semble qu'une substitution en 3 ou en 2,5 ne modifie pas beaucoup les propriétés du magnésien

Tableau 2.

Alcools	Rendements ¹⁰⁾	Diols	Rendements
III a	45%	III b	54%
IV a	40%	IV b	—
V a	57%	V b	43%
VI a	45%	VI b	55%
VII a	25%	VII b	75%
VIII a	60%	VIII b	40%

⁹⁾ H. Gilman, P. D. Wilkinson, W. P. Fishel & C. H. Meyers, J. Amer. chem. Soc. 45, 150 (1923); H. Gilman, E. A. Zoellner & J. B. Dickey, J. Amer. chem. Soc. 51, 1576 (1929).

considéré, par rapport à celles du chlorure de benzylmagnésium; par contre la substitution en 2, en 4 et surtout en 2,4 augmente le taux de la réaction anormale qui chiffre déjà 45% avec le chlorure de benzylmagnésium.

Nos conclusions concernant l'influence d'une substitution en position méta sont donc différentes de celles de *M. Mousseron*⁵⁾; en effet, cet auteur n'a pas observé d'anomalie réactionnelle avec le bromure de *m*-xylylmagnésium et le formaldéhyde. La formation du diol VIII b est quelque peu surprenante, car la position des substituants ne paraît pas favorable à la condensation d'une deuxième molécule d'aldéhyde en ortho. Mais d'autre part, ce résultat démontre que le substituant orientateur est essentiellement $-\text{CH}_2\text{Mg}-\text{X}$.

La constitution des diols III b, Vb et VI b est déterminée par celle des acides benzène-tricarboxyliques obtenus après oxydation au permanganate de potassium.

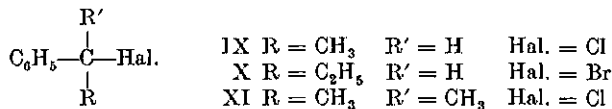
Le permanganate de potassium est utilisé en solution aqueuse alcaline (200 cm³ NaOH à 10%); on effectue l'opération sur 2—3 g de substance, à 80—100°, sous agitation continue. La quantité théorique de permanganate est ajoutée par portions de 1—2 g. La durée de l'oxydation varie de 10 à 30 h; il reste en général une certaine quantité de produit inchangé; cependant, on a avantage à ne pas poursuivre l'oxydation, car on provoque alors la formation d'acide oxalique, due à l'attaque du noyau aromatique. Après refroidissement, on filtre, lave à l'eau et acidule, puis extrait à l'éther l'acide du filtrat et des eaux de lavage réunis.

La détermination de la constitution du diol VIII b est plus délicate¹¹⁾; du fait de la position des substituants, une condensation de l'aldéhyde en para paraît possible¹²⁾; cependant, la preuve d'une condensation en ortho est fournie par la transformation en isochromanne VIII e, effectuée à partir du diol obtenu par action du benzaldéhyde sur le chlorure de diméthyl-2,5-benzylmagnésium.

B. Action de dérivés du chlorure de benzylmagnésium alcoylés en α .

Jusqu'à présent, la réactivité de ces composés a été peu étudiée, du fait principalement qu'il est difficile d'en préparer le magnésien. A notre connaissance, seul *M. Mousseron*⁵⁾ a fait réagir le formaldéhyde sur le magnésien de l' α -chloréthyl-benzène; selon cet auteur, la réaction évolue normalement.

Notre recherche comprend l'étude des dérivés IX—XI, obtenus par action d'un hydracide sur le carbinol correspondant.



¹⁰⁾ Calculés par rapport au magnésien titré (tableau 1).

¹¹⁾ Un essai d'oxydation n'a pas donné un résultat très probant; l'acide obtenu, probablement l'acide benzène-tétracarboxylique 1,2,3,4, n'a pas un F. très net, il s'agit plutôt d'un point de décomposition.

¹²⁾ Aucune condensation en para n'a encore été observée avec les aldéhydes et le chlorure de benzylmagnésium.

Pour la synthèse de IX, on part de benzaldéhyde et d'iodure de méthylmagnésium; l'alcool obtenu est traité avec l'acide chlorhydrique $d = 1,12$; le rendement en produit distillé est de 57%¹³.

L'éthyl-phényl-carbinol est obtenu de même à partir de benzaldéhyde et de bromure d'éthylmagnésium; le traitement à l'acide bromhydrique gazeux conduit à un rendement de 90% en α -bromopropyl-benzène X.

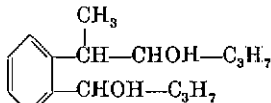
Pour la synthèse du diméthyl-phényl-carbinol, on fait réagir l'acétone sur le bromure de phénylmagnésium; le rendement en alcool est de l'ordre de 50%, car il se forme également de l'isopropénylbenzène; on peut cependant utiliser le mélange carbinol-hydrocarbure non-saturé pour la préparation de l' α -chlorisopropyl-benzène (XI), en le traitant à froid avec le gaz chlorhydrique¹⁴. Ce dérivé chloré ne peut pas être purifié par distillation du fait de son instabilité¹⁵, aussi l'avons nous utilisé tel quel après l'avoir lavé à l'eau et séché sur du sulfate de sodium anhydre¹⁶.

Avec l' α -bromopropyl-benzène (X), le rendement en magnésien, préparé directement, atteint 60%. L'attaque directe du magnésium par l' α -chloréthyl-benzène (IX) en solution étherée donne un mauvais rendement; mais nous avons pu, dans ce cas, recourir avec succès à la technique de l'entraînement au bromure d'éthyle⁵.

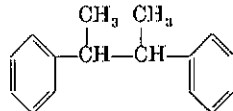
Le magnésien de l' α -chlorisopropyl-benzène (XI) ne se forme qu'avec un rendement très faible, même lorsqu'on utilise l'entraînement au bromure d'éthyle; il y a décomposition en isopropénylbenzène et formation presque exclusive du produit de duplication: l' $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tétraméthyl-dibenzyle. Nous avons alors introduit simultanément sur le magnésium, d'une part la solution étherée d' α -chlorisopropyl-benzène et de bromure d'éthyle et d'autre part la solution de butanal, mais sans plus de succès.

Il ressort de nos recherches que la substitution d'un hydrogène du groupe méthylène par un reste aliphatique ne gêne en rien l'accomplissement de la réaction anormale; nous avons en effet observé celle-ci avec les magnésiens des α -chloréthylbenzène et α -bromopropylbenzène. Par contre, nous ne pouvons tirer de conclusion lors de la substitution des deux atomes d'hydrogène du groupe méthylène, le magnésien correspondant n'ayant pu être obtenu.

Le diol formé par action du butanal sur le magnésien de l' α -bromopropyl-benzène n'a pu être isolé à l'état pur; cependant son dérivé diacétylé a été préparé par estérification des produits bruts de la réaction, selon la méthode de E. Späth¹⁷.



IX b



IX c

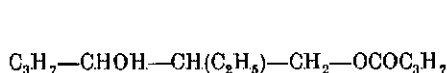
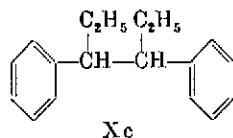
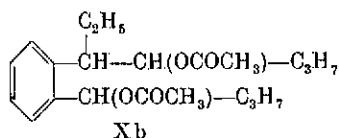
¹³ Selon J. F. Norris, M. Watt & R. Thomas, J. Amer. chem. Soc. **38**, 1078 (1916), le rendement est de 75%; le nôtre est inférieur, car nous avons également obtenu une certaine quantité de di-(α -méthylbenzyl)-éther.

¹⁴ L'hydracide s'additionne sur la double liaison selon la règle de Markownikoff.

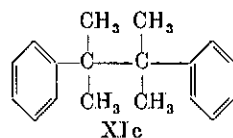
¹⁵ A. Klages, Ber. deutsch. chem. Ges. **35**, 2638 (1902); A. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2546 (1929).

¹⁶ Calculé Cl 22,94%; trouvé Cl 23,14%.

¹⁷ E. Späth & H. Schmid, Ber. deutsch. chem. Ges. **74**, 859 (1941).



XII



La formation des diols par condensation en ortho est prouvée par leur oxydation en acide phtalique, au moyen de permanganate de potassium.

Au cours de l'oxydation, il se forme également de l'acide oxalique provenant d'une attaque du noyau aromatique. La séparation des différents acides est tout d'abord réalisée par traitement au chloroforme qui dissout uniquement l'acide benzoïque. Les acides phtalique et oxalique sont ensuite sublimés sous vide; le sublimé est repris au benzène dans lequel seul l'anhydride phtalique est soluble.

La présence des alcools secondaires n'a pas été constatée. Cependant à part les diols, nous avons isolé encore les dérivés du dibenzyle IX c, X c, XI c, ainsi que le butyroxyl-1-éthyl-2-hydroxy-3-hexane (XII). Ce dernier est formé à partir de l'excès de butanal, par réaction de *Tichtschenko*¹⁸.

C. Réactivité de l'éthyl-2-hexène-2-al vis-à-vis du bromure de phénylmagnésium.

Une double liaison α, β dans un aldéhyde peut perturber la réaction de l'aldéhyde avec une combinaison de *Grignard*¹⁹; c'est pourquoi, avant de commencer l'étude du comportement de l'éthyl-2-hexène-2-al avec le chlorure de benzylmagnésium, nous avons étudié la réaction de cet aldéhyde avec le bromure de phénylmagnésium. La réaction fournit deux composés: le phényl-1-éthyl-2-hexadiène-1,3 (XIII) et le di-(phényl-1-éthyl-2-hexène-2-yl)-éther (XIV).

La quantité d'hydrocarbure non-saturé isolée représente le 50% de l'aldéhyde de départ, l'éther, le 40%, et l'on récupère 8—10% d'aldéhyde non transformé.

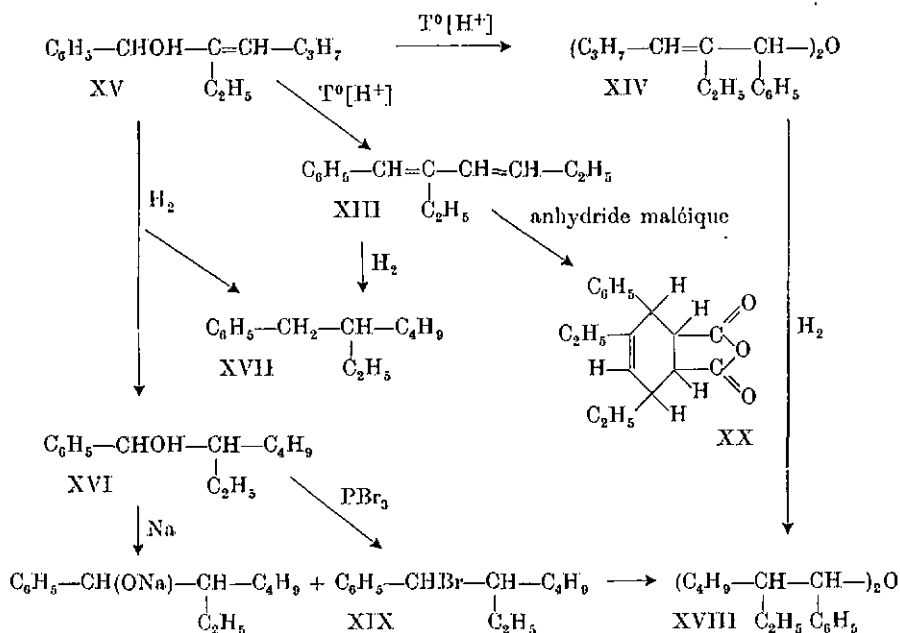
Le résultat de l'estérification des produits bruts, avant la distillation, par la méthode de *Späth*¹⁷ indique que l'alcool secondaire: phényl-1-éthyl-2-hexène-2-ol-1 (XV) se forme primitivement, mais qu'il subit une décomposition par chauffage. Il peut cependant être isolé quantitativement, si l'on prend la précaution de neutraliser la solution étherée après la dissolution des sels basiques de magnésium, et si l'on distille en présence de 1% de carbonate de sodium.

¹⁸ M. Häusermann, *Helv.* **34**, 2181 (1951).

¹⁹ P. G. Stevens, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 1112 (1935), observe avec le crotonaldéhyde et différents organomagnésiens la formation de produits d'addition 1,4.

L'hydrogénation catalytique de l'alcool donne un rendement de 60% en produit saturé correspondant XVI; le reste est constitué de phényl-1-éthyl-2-hexane (XVII). Il y a donc déshydratation partielle de l'alcool, puis saturation.

Le carbure non-saturé XIII et l'éther XIV sont facilement hydrogénables en composés saturés correspondants XVII et XVIII. Nous avons également préparé ce dernier corps par réaction du dérivé sodique du phényl-1-éthyl-2-hexanol-1 (XVI) avec le dérivé bromé²⁰⁾ correspondant XIX. D'autre part, chauffé en présence d'anhydride maléique, l'hydrocarbure diénique XIII fournit l'anhydride phényl-tétrahydro-phthalique substitué correspondant XX.



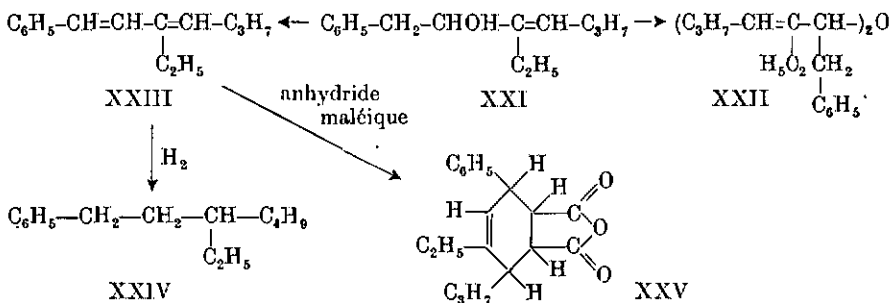
D. Réactivité de l'éthyl-2-hexène-2-al vis-à-vis du chlorure de benzylmagnésium.

La réaction donne principalement l'alcool secondaire: le benzyl-1-éthyl-2-hexène-2-ol-1 (XXI) ainsi que l'éther correspondant XXII. Par contre nous n'avons pas observé la présence du diol.

L'hydrocarbure diénique XXIII se prépare très facilement, par distillation de l'alcool en présence de 1% d'hydrogénosulfate de sodium; il donne par hydrogénation catalytique l'homologue saturé

²⁰⁾ Obtenu avec un rendement de plus de 80% par action du tribromure de phosphore sur le phényl-1-éthyl-2-hexanol-1 (XVI).

XXIV; la condensation avec l'anhydride maléique conduit au dérivé de l'anhydride phényl-tétrahydro-phthalique XXV correspondant.



Nous remercions M. le Professeur *A. Perret* de ses conseils et de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Partie expérimentale.

Les F. indiqués ont été corrigés. Les analyses (méthode semi-micro) ont été effectuées par nos soins.

Réaction du chlorure de benzylmagnésium avec divers aldéhydes.

Nous avons opéré avec l'acétaldéhyde, le butanal, l'isobutanal et l'éthyl-2-hexanal; ces essais nous ont permis d'obtenir les différents alcools I et diols II déjà obtenus par *Siegel* et coll.³⁾ Cependant, contrairement à ces auteurs, nous n'avons pas observé la formation du diol dans le cas de l'éthyl-2-hexanal.

Nous nous bornons ici à compléter la description de certains alcools I.

Tableau 3.

Alcools $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{R}$ (I).

R	Eb. °C/Torr	d	n _D	RM	
				calc.	trouv.
n-C ₃ H ₇	72—76°/0,2	d ₄ ¹⁸ = 0,964	n _D ¹⁸ = 1,517	50,9	51,5
i-C ₃ H ₇	114—116°/11	d ₄ ²² = 0,959	n _D ²² = 1,505	50,9	50,7
CH $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	107—108°/0,2	d ₄ ¹⁹ = 0,936	n _D ¹⁹ = 1,500	69,4	69,1

L'acétate du phényl-1-éthyl-3-heptanol-2 a les constantes suivantes: Eb. 122°/0,6 Torr; d₄¹⁸ = 0,949; n_D¹⁸ = 1,482; PM calculé = 265; trouvé (saponification) = 262.

Réactions de chlorures de benzylmagnésium substitués sur le noyau, avec le butanal et l'aldéhyde benzoïque.

Les chlorures III, V, VI sont obtenus par chloration à 60% des xylènes correspondants, en présence de lumière, à 80—100°. Pour l'obtention des chlorures VII, VIII, on procède par chlorométhylation des m- et p-xylène⁸⁾; le mélange de 106 g (1 mole) de xylène, 106 g de formaldéhyde à 37% (1,3 mole) et 530 g de HCl d = 1,12, maintenu à 60—70°, est traité pendant 7 h par un courant rapide de gaz chlorhydrique; après refroidissement, on reprend à l'éther, neutralise par HNaCO₃, sèche sur Na₂SO₄, puis distille.

Le chlorure IV est obtenu par introduction de la quantité théorique de chlore dans l'o-chlorotoluène, à 100—120°.

Tableau 4.
Chlorures de benzyle substitués.

	Eb. °C/Torr	d	n _D	RM		Rendements (%) ²¹⁾
				calc.	trouv.	
III	81–82°/10	d ₄ ²¹ = 1,083	n _D ²¹ = 1,543	40,4	40,7	42%
IV	88°/10					80%
V	75–76°/10	d ₄ ¹⁷ = 1,073	n _D ¹⁹ = 1,537	40,4	41,1	40%
VI	77°/10	d ₄ ¹⁹ = 1,065	n _D ¹⁹ = 1,538	40,4	41,1	37%
VII	94°/10	d ₄ ¹⁹ = 1,058	n _D ¹⁸ = 1,537	45,0	45,4	62%
VIII	90°/10	d ₄ ¹⁸ = 1,056	n _D ¹⁸ = 1,536	45,0	45,4	65%

1. Avec le butanal. Les différents magnésiens sont préparés avec les quantités de substances indiquées dans le tableau 1. Le butanal en solution étherée (150 cm³ d'éther pour 1 mole) est ajouté en quantité équimoléculaire par rapport au chlorure mis en œuvre. La réaction se fait à l'ébullition et est complétée par un chauffage de 1 à 3 h. On hydrolyse, dissout les sels basiques de magnésium par H₂SO₄ 2-n. et sèche la couche étherée sur Na₂SO₄ anhydre. Les différents composés formés (v. tableaux 5 et 6) sont ensuite séparés par distillation.

Tableau 5.
Alcools secondaires IIIa–VIIIa et diols IIIb, Vb–VIIIb.

Substances	Eb. °C/Torr	d	n _D	RM		H ²²⁾ actifs trouvés
				calc.	trouv.	
alcool IIIa	86– 89°/0,2	d ₄ ¹⁸ = 0,961	n _D ¹⁸ = 1,511	55,5	55,5	0,96
alcool IVa	84– 86°/0,1	d ₄ ¹⁸ = 1,078	n _D ¹⁷ = 1,524	55,8	56,4	0,97
alcool Va	77°/0,1	d ₄ ¹⁹ = 0,948	n _D ¹⁹ = 1,506	55,5	55,8	1,05
alcool VIa	85– 88°/0,1	d ₄ ¹⁹ = 0,948	n _D ¹⁹ = 1,497	55,5	55,0	0,85
alcool VIIa	125–135°/10	²³⁾				
alcool VIIIa	83– 84°/0,1	d ₄ ²⁰ = 0,955	n _D ²² = 1,504	60,1	59,5	0,96
diol IIIb	147°/0,4		n _D ¹⁸ = 1,523			1,93
diol Vb	150–154°/0,4		F. 99–100° ²⁴⁾			2,01
diol VIb	142–143°/0,1		F. 108°			2,04
diol VIIb	155–157°/0,1		n _D ¹⁸ = 1,519			1,90
diol VIIIb	165–167°/0,1		F. 145–147°			1,90

Il y a décomposition lors de la distillation de la queue des produits de réaction de IV avec le butanal; de ce fait le diol n'a pas été isolé.

²¹⁾ Calculé par rapport au xylène ou à l'o-chlorotoluène mis en œuvre.

²²⁾ Méthode de *Tschugajew* et *Zerevitinoff*.

²³⁾ L'alcool est impur, il contient probablement encore VIIc.

²⁴⁾ Les diols sont recristallisés dans un mélange méthanol-eau.

Tableau 6.
Dibenzyles IIIc—VIIIc²⁵.

IIIc F. 65°	VIc F. 82°
IVc F. 64°	VIIc F. 68—69°
Vc liquide; Eb. 100—101°/0,1 $d_4^{20} = 0,964$ $n_D^{20} = 1,533$	VIIIc F. 107—108°

L'oxydation de 2 g de IIIb par 28 g de permanganate de potassium dans 200 cm³ de NaOH 10%, à 80—100°, donne 2,1 g d'acide benzène-tricarboxylique-1,2,3; F. (cau) 190—192°; F. litt. 190°; PM calculé 210; trouvé (acidimétrie) 219²⁶.

L'oxydation de 2 g de Vb, ainsi que l'oxydation de 2 g de VIb donnent respectivement 2,6 g et 2,5 g d'acide benzène-tricarboxylique-1,2,4; F. 232—234°²⁷; F. litt. 229—231°; PM calculé 210; trouvé (acidimétrie) 213. Le mélange des acides des deux provenances fond sans dépression.

L'oxydation de 2 g de VIIIb conduit à 2 g d'un acide F. 232°²⁸, probablement l'acide benzène-tétracarboxylique-1,2,3,4; F. litt. 237°; PM calculé (+ 2 H₂O) 290; trouvé (acidimétrie) 320.

2. Avec le benzaldéhyde. Au magnésien préparé à partir de 170 g de VIII dans 600 cm³ d'éther, on a ajouté 106 g de benzaldéhyde dans 200 cm³ d'éther.

Isolé 77 g d'alcool VIIIId; Eb. 125—126°/0,1 Torr; $d_4^{20} = 1,048$; $n_D^{20} = 1,571$; RM: calculé 70,4; trouvé 70,9; H actif: calculé 1; trouvé 0,95. Obtenu également 60 g de dibenzyle VIIIc; F. 107°.

Le diol (27 g), Eb. 190—240°/0,5 Torr, est déjà partiellement cyclisé; la transformation en isochromanne VIIIc est effectuée à l'aide de la technique de S. Siegel²⁹. On prépare une solution de 2 g de produit dans 10 cm³ d'acide acétique, puis ajoute de l'eau jusqu'à formation d'un trouble persistant; enfin on traite par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré; les cristaux d'isochromanne apparaissent après un repos de quelques h, ils sont purifiés par cristallisations successives dans un mélange d'alcool-cau, puis d'acide acétique-eau; F. 124—126°.

C₂₃H₂₂O (VIIIc) Calculé C 87,89 H 7,00% Trouvé C 87,95 H 7,05%

Réactions de chlorures (ou bromures) de benzylmagnésium alcoylés en α , avec le butanal.

1. Magnésien de l' α -chloréthyl-benzène (IX). On prépare IX à partir de 128 g de méthyl-phényl-carbinol qu'on secoue quelques min par portions de 20 g dans un entonnoir à robinet avec 150 g d'acide chlorhydrique $d = 1,12$; on extrait à l'éther, lave à l'eau, sèche et distille; rendement 80 g (57%)¹³, Eb. 67°/10 Torr, $d_4^{18} = 1,058$; $n_D^{17} = 1,528$; RM calculé 40,4; RM trouvé 40,7. Isolé en outre 15 g de di(α -méthylbenzyl)-éther, Eb. 143—144°/10 Torr, $d_4^{19} = 1,006$; $n_D^{18} = 1,543$; RM calculé 70,5; trouvé 70,7.

C₁₆H₁₈O Calculé C 84,95 H 7,96% Trouvé C 84,68 H 7,88%

Le magnésien de IX est préparé par entraînement au bromure d'éthyle; utilisé 80 g (0,57 mole) IX. 100 g (0,93 mole) de bromure d'éthyle, 600 cm³ d'éther; on introduit le mélange goutte à goutte en agitant sur 36,5 g de tournures de magnésium, puis la réaction

²⁵ Les dérivés du dibenzyle sont recristallisés dans l'alcool.

²⁶ L'acide cristallise avec 2 molécules d'eau; pour le titrage, la substance est déshydratée par séchage à 100°, sous vide.

²⁷ Il est nécessaire de prendre quelques précautions pour la mesure du F.; en effet, si on élève la température trop lentement, la substance se décompose progressivement. Il faut introduire le tube fermé dans l'appareil de mesure, environ 5° au-dessous de la température de fusion obtenue lors d'une première lecture, et chauffer rapidement; dans ce cas, on observe une fusion nette.

²⁸ Il s'agit plutôt d'un point de décomposition.

²⁹ S. Siegel, S. K. Coburn & D. R. Leavering, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3163 (1951).

est complétée par un chauffage à reflux de 1 h. Le magnésien obtenu est ajouté goutte à goutte, en agitant, sur 180 g de butanal (2,5 moles)-en solution dans 250 cm³ d'éther; puis on chauffe 1 h à reflux.

La distillation des produits de réaction isolés comme d'habitude permet d'obtenir 132 g de XII, Eb. 85°/0,1 Torr; la saponification de XII fournit l'acide butyrique, PM calculé 88 PM trouvé (acidimétrie) 88, et l'éthyl-2-hexano-diol-1,3, Eb. 70—71°/0,1 Torr; $d_4^{20} = 0,942$; $n_D^{18} = 1,461$; RM calculé 42,1; trouvé 42,5; H actif calculé 2; trouvé 1,83. — Le dérivé du dibenzyle, IXc, cristallise lors du refroidissement de XII; F. 122°.

Le diol IXb (29,5 g) est partiellement estérifié; après saponification, on obtient les constantes suivantes: Eb. 143—145°/0,1 Torr; $n_D^{18} = 1,520$; H actif calculé 2; trouvé 1,85.

$C_{16}H_{26}O_2$ Calculé C 76,80 H 10,40% Trouvé C 76,66 H 10,44%

L'oxydation de 2 g de IXb par 20 g de permanganate de potassium, à 80—100°, fournit 0,2 g d'acide phtalique, caractérisé sous la forme de son anhydride, F. 124—125°; F. litt. 127°; F. mélange 125—126°; PM calculé 148; trouvé (acidimétrie) 151.

$C_8H_4O_3$ Calculé C 64,86 H 2,70% Trouvé C 64,65 H 2,78%

Nous n'avons pas observé la formation d'acide benzoïque; par contre il se forme une certaine quantité d'acide oxalique.

2. *Magnésien de l' α -bromopropyl-benzène (X)*. X est obtenu avec un rendement de 90% par saturation du phényl-éthyl-carbinol par le gaz bromhydrique à 0°; Eb. 95°/10 Torr; $d_4^{18} = 1,295$; $n_D^{19} = 1,549$; RM calculé 47,9; trouvé 47,5.

Le magnésien est préparé à partir de 1 mole de X en solution dans 500 cm³ d'éther; le butanal (1 mole dans 250 cm³ d'éther) est ajouté ensuite goutte à goutte à ébullition du milieu; chauffé 1 h à reflux, puis traité comme d'habitude.

La distillation, effectuée sur les 50% de la masse, permet d'isoler: l'éthyl-2-hexène-2-al, caractérisé par le F. de sa dinitro-2,4-phénylhydrazone: F. 119°, ainsi qu'un mélange de XII et de Xc; ce dernier corps cristallise par refroidissement de la masse; F. 88—89°. Le diol n'est pas obtenu à l'état pur; Eb. 140—150°/0,1; H actifs, calculé 2; trouvé 1,05.

Estérifié les 50% de la masse restante (138 g) par traitement, à 20—25°, par un mélange d'anhydride acétique (200 g) et de pyridine (200 cm³)¹⁷ pendant 48 h, puis distillé; obtenu 13 g Xb; Eb. 135—137°/0,1 Torr; $d_4^{18} = 1,015$; $n_D^{18} = 1,496$; PM calculé 348; trouvé (sapon.) 374.

$C_{21}H_{32}O_4$ Calculé C 72,41 H 9,19% Trouvé C 72,93 H 8,97%

L'oxydation de 2 g du diol acétylé Xb par 27 g de permanganate de potassium fournit 1 g d'acide phtalique, caractérisé sous forme d'anhydride, F. 125°; PM calculé 148; trouvé (acidimétrie) 151. Obtenu également 0,3 g d'acide oxalique.

3. *Magnésien de l' α -chlorisopropyl-benzène (XI)*. Le diméthyl-phényl-carbinol, utilisé pour la synthèse de XI, se décompose partiellement au cours de la distillation en isopropénylbenzène; le mélange hydrocarbure-carbinol est saturé à 0° par le gaz chlorhydrique; on coule la solution sur de la glace, reprend à l'éther, neutralise par HNaCO₃. Comme le produit ne peut pas être purifié par distillation¹⁸, nous l'avons utilisé tel quel, après l'avoir séché sur du sulfate de sodium anhydre; les constantes suivantes ont été obtenues, après évaporation de l'éther sous vide: $d_4^{18} = 1,040$; $n_D^{20} = 1,518$; RM calculé 44,9; trouvé 44,8.

$C_9H_{11}Cl$ Calculé Cl 22,94% Trouvé Cl 23,14%

La réaction de XI sur le magnésium, même avec entraînement au bromure d'éthyle, donne presque exclusivement le produit de duplication XIc. Nous avons introduit simultanément sur le magnésium, d'une part un mélange de 108 g (0,7 mole) de XI et de 109 g (1 mole) de bromure d'éthyle, en solution dans 700 cm³ d'éther anhydre, et d'autre part une solution de 216 g de butanal (3 moles) dans 200 cm³ d'éther anhydre; le milieu réactionnel a été maintenu à l'ébullition pendant la durée de l'introduction; puis la réaction a été complétée par un chauffage à reflux de 3 h.

A la distillation des produits de réaction, isolé une fraction de tête contenant probablement de l'isopropénylbenzène (environ 40% d'après l'indice de brome). Obtenu

également l'hexanol-3, Eb. 135°; $n_D^{18} = 1,410$, ainsi que 90 g de XII et 47 g de dibenzyle XIc, F. 113—114°. Le résidu (17 g) est oxydé par le permanganate de potassium; il fournit exclusivement l'acide oxalique.

5.

Réactions de l'éthyl-2-hexène-2-al avec le bromure de phénylmagnésium et le chlorure de benzylmagnésium.

1. Avec le bromure de phénylmagnésium. Le magnésium a été préparé à partir de 157 g (1 mole) de bromobenzène en solution dans 400 cm³ d'éther anhydre et de 27 g de magnésium. Ajouté en agitant, à ébullition du milieu, 126,2 g (1 mole) d'éthyl-2-hexène-2-al en solution dans 500 cm³ d'éther anhydre. Produits bruts isolés comme d'habitude. Obtenu par distillation 10 g d'aldéhyde non transformé, 95 g XIII et 65 g XIV.

Diène XIII, Eb. 103°/0,1 Torr; $d_4^{18} = 0,924$; $n_D^{18} = 1,563$; RM calculé 62,3; RM trouvé 65,4³⁰; PM calculé 186; trouvé (indice de brome) 195, (cryoscopie dans benzène) 178.

Ether XIV, Eb. 186—190°/0,1 Torr; $d_4^{20} = 0,963$; $n_D^{20} = 1,536$; PM calculé 390; trouvé (indice de brome) 394.

L'hydrocarbure saturé XVII est obtenu par hydrogénation de XIII, à 140—150° en présence de Ni de Raney; Eb. 61—63°/0,1 Torr; $d_4^{20} = 0,868$; $n_D^{20} = 1,492$; RM calculé 63,3; trouvé 63,4.

$C_{14}H_{22}$ Calculé C 88,4 H 11,5% Trouvé C 88,1 H 11,2%

XIV a été hydrogéné catalytiquement à 140—150°, en présence de Ni de Raney; obtenu XVIII, Eb. 166—168°/0,1 Torr; $d_4^{20} = 0,939$; $n_D^{20} = 1,510$; RM calculé 125,2; trouvé 125,7.

$C_{28}H_{42}O$ Calculé C 85,2 H 10,6% Trouvé C 85,2 H 10,4%

L'estérification des produits bruts obtenus dans une autre opération, après évaporation de la couche étherée, préalablement neutralisée par $HNaCO_3$ et séchée sur Na_2SO_4 anhydre, a été effectuée selon la méthode de *Späth*¹⁷). Le mélange de 40 g de substance, 80 g d'anhydride acétique et 80 cm³ de pyridine sèche est agité 14 h à température ordinaire, puis laissé 48 h au repos. La distillation fournit uniquement le dérivé acétylé de XV (41 g); Eb. 145—147°/10 Torr; $d_4^{20} = 0,973$; $n_D^{20} = 1,500$; RM calculé 73,7; trouvé 74,3; PM calculé 246; trouvé (indice de saponification) 253.

XV est obtenu si l'on prend la précaution de neutraliser la solution étherée des produits de la réaction avec l'organomagnésien, après la dissolution des sels basiques de magnésium, et si l'on distille en présence de 1% de carbonate de sodium; Eb. 106—108°/0,1 Torr; $d_4^{20} = 0,957$; $n_D^{20} = 1,517$; RM calculé 64,3; trouvé 64,9; PM calculé 204; trouvé (dosage H actif) 208.

145 g XV, hydrogénés à 100—140°, en présence de 12 g Ni de Raney, ont donné 27 g XVII et 91 g XVI (60% de rendement); Eb. 140—142°/10 Torr; $d_4^{18} = 0,942$; $n_D^{18} = 1,504$; RM calculé 64,7; trouvé 64,2; PM calculé 206; trouvé (dosage H actif) 207.

Condensation de XIII avec l'anhydride maléique: anhydride phényl-tétrahydro-phthalique substitué XX. Nous avons chauffé, en agitant, pendant 12 h à 130—140° un mélange de 37,2 g (0,2 mole) de XIII et de 20 g d'anhydride maléique; par distillation, obtenu 45 g XX, Eb. 180—183°/0,1 Torr; la masse cristallise par addition de méthanol, elle est recristallisée dans l'éther de pétrole; F. 78—79°; PM calculé 284; trouvé (indice de saponification) 293.

$C_{18}H_{20}O_3$ Calculé C 76,05 H 7,04% Trouvé C 76,10 H 7,26%

Synthèse de XVIII. Celle-ci a été réalisée par action du bromo-1-phényl-1-éthyl-2-hexane (XIX) sur le sel de sodium du phényl-1-éthyl-2-hexanol-1 (XVI). Le dérivé bromé XIX a été obtenu avec un rendement de 83% par addition, à température ordinaire, de 22 g de tribromure de phosphore à 45 g de carbinol, suivie d'une chauffe de 3 h à 60—70°;

³⁰) Une telle différence est due à la présence de doubles liaisons conjuguées; la valeur de l'exaltation de réfraction moléculaire est de 3,1 dans ce cas.

après refroidissement, la masse a été lavée à l'eau, reprise à l'éther, neutralisée par HNaCO_3 , puis séchée sur Na_2SO_4 ; Eb. 142–144°/10 Torr; $d_4^{20} = 1,145$; $n_D^{20} = 1,527$; RM calculé 71,0; trouvé 71,8.

A un mélange de 150 cm³ de toluène sec et de 4 g de sodium, chauffé à ébullition, on a ajouté goutte à goutte en agitant 35 g (0,17 mole) de carbinol XVI; le chauffage a été maintenu jusqu'à dissolution complète du sodium (environ 6 h). Ajouté alors, à ébullition, 40 g de XIX (0,15 mole), puis chauffé encore 30 h; le mélange a été traité à l'eau puis repris à l'éther. Le rendement en éther XVIII est de 30%; Eb. 158°/0,1 Torr; $d_4^{20} = 0,934$; $n_D^{20} = 1,515$; (constantes à comparer avec celles du produit obtenu par hydrogénation de XIV).

2. Avec le chlorure de benzylmagnésium. Le magnésien a été préparé à partir de 190 g de chlorure de benzyle (1,5 mole), en solution dans 600 cm³ d'éther, et 41 g de tournures de magnésium. Ajouté à ébullition 190 g (1,5 mole) d'éthyl-2-hexène-2-al, en solution dans 350 cm³ d'éther.

La distillation des $\frac{3}{4}$ de la masse obtenue après réaction et traitement habituel, a permis d'isoler 139 g d'alcool XXI et 11 g d'éther XXII; le résidu de distillation est négligeable.

XXI: Eb. 116–118°/0,1 Torr; $d_4^{20} = 0,951$; $n_D^{20} = 1,519$; RM calculé 68,9; trouvé 69,2; PM calculé 218; PM trouvé (dosage H actif) 212.

XXII: Eb. 165–169°/0,1 Torr; $d_4^{20} = 0,983$; $n_D^{18} = 1,544$; RM calculé 134,2; trouvé 133,9;

$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}$ Calculé C 86,12 H 10,04% Trouvé C 86,13 H 9,58%

L'estérification du quart des produits bruts de la réaction de l'organomagnésien (33 g), par action de 54 g d'anhydride acétique dans 55 cm³ de pyridine, à température ordinaire¹⁷⁾, a fourni uniquement le dérivé acétylé de XXI; Eb. 99–101°/0,1 Torr; $d_4^{20} = 0,959$; $n_D^{20} = 1,486$; RM calculé 78,3; trouvé 77,8; PM calculé 260; trouvé (indice de saponification) 257. Le résidu de distillation est de 2 g.

Le carbure diénique XXIII a été obtenu par distillation lente de 62 g de carbinol XXI, en présence de 2 g d'hydrogénosulfate de potassium; rendement 54 g; Eb. 141–143°/10 Torr; $d_4^{20} = 0,906$; $n_D^{17} = 1,554$; RM calculé 66,9; trouvé 70,3²¹⁾; PM calculé 200; trouvé (indice de brome) 190.

Le carbure saturé XXIV a été obtenu par hydrogénation de XXIII, en présence de Ni de Raney à 100–150°. Eb. 126–128°/10 Torr; $d_4^{20} = 0,858$; $n_D^{17} = 1,489$; RM calculé 68,4; trouvé 67,8.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ Calculé C 88,23 H 11,76% Trouvé C 87,84 H 11,45%

Nous avons chauffé à 120°, pendant 12 h, un mélange de 17 g (85 mmoles) de XXIII et de 8,5 g (85 mmoles) d'anhydride maléique; obtenu 20 g d'anhydride tétrahydro-phtalique substitué XXV, Eb. 160–170°/0,2 Torr; le produit cristallise par addition d'éther de pétrole; après recristallisation dans un mélange acide acétique-eau, F. 110–111°; PM calculé 298; trouvé (indice de saponification) 310.

RÉSUMÉ.

1. Les homologues du chlorure de benzylmagnésium substitués sur le noyau par un ou plusieurs groupes méthyles en 2, 3, 4, 2–4 ou 2–5 donnent avec le butanal, en plus de l'alcool secondaire, un produit de réaction anormale, à savoir un diol. Celui-ci est formé par condensation en ortho, relativement au groupe $-\text{CH}_2-\text{Mg}-\text{X}$, d'une deuxième molécule d'aldéhyde. La proportion de ce produit anormal varie suivant la position et le nombre des substituants.

²¹⁾ Dans ce cas la valeur de l'exaltation de réfraction moléculaire est de 3,4.

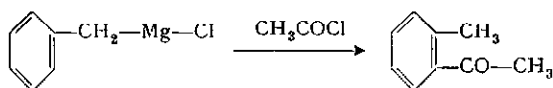
2. La réaction entre le butanal et les chlorures de benzylmagnésium alcoylés en α par un reste méthyle ou éthyle conduit également au produit anormal.

3. L'éthyl-2-hexène-2-al n'offre pas cette anomalie réactionnelle avec le chlorure de benzylmagnésium; cependant on obtient ici, en plus de l'alcool secondaire non-saturé, encore l'éther correspondant.

4. L'alcool secondaire non-saturé phényl-1-éthyl-2-hexène-2-ol-1, obtenu par action de l'éthyl-2-hexène-2-al sur le bromure de phénylmagnésium, présente une tendance très grande à la déshydratation, soit intermoléculaire en éther correspondant, soit intramoléculaire en carbure diénique: phényl-1-éthyl-2-hexadiène-1,3.

De l'action du phosgène sur le chlorure de benzylmagnésium et quelques homologues

Différents travaux²⁾ ont montré les anomalies de la réaction des chlorures d'acides avec le chlorure de benzylmagnésium. Ainsi, le chlorure d'acétyle, au lieu de former comme premier stade la benzyl-méthyl-cétone, conduit à la méthyl-2-acétophénone, ce dernier composé paraissant devoir se former à l'exclusion du produit normal.

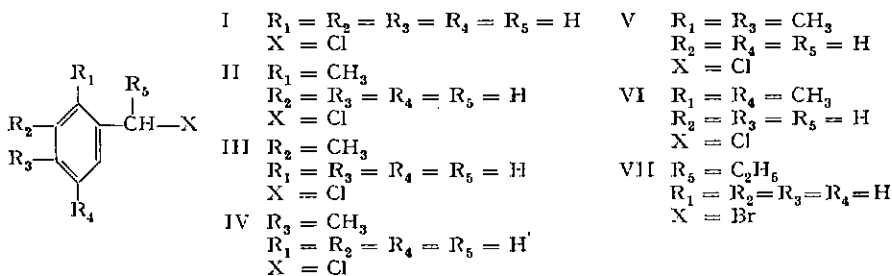


A notre connaissance, cette étude n'a pas été transposée au cas du phosgène; mentionnons toutefois, à titre d'orientation, les travaux de *H. Gilman* et de *P. R. Austin*²⁾ consacrés notamment à la réactivité des chloroformiates de méthyle et d'éthyle vis-à-vis du chlorure de benzylmagnésium; ces auteurs observent uniquement la réaction anormale; ils obtiennent des esters qui, par saponification, libèrent l'acide o-toluique.

Nous avons abordé, dans la présente étude, l'examen de la réaction du phosgène avec le chlorure de benzylmagnésium et ses dérivés, substitués sur le noyau ou en α . Nous avons aussi étudié le comportement d'autres organométalliques tels que le chlorure de benzylzinc et de benzylmercure.

A. Action du phosgène sur le chlorure de benzylmagnésium et ses dérivés, substitués sur le noyau ou en α .

Les magnésiens provenant des halogénures suivants ont été étudiés:



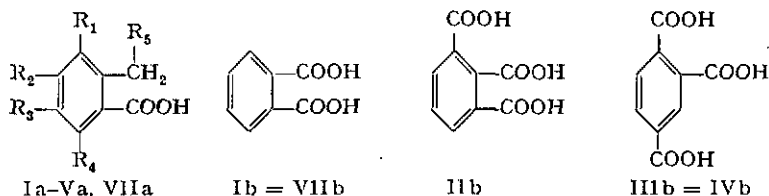
La synthèse de ces composés, ainsi que la préparation des magnésiens correspondants, a été décrite précédemment¹⁾.

¹⁾ Voir *Helv.* **40**, 1639 (1957).

²⁾ *H. Gilman & J. E. Kirby*, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 352 (1932); *P. R. Austin & J. R. Johnson*, *ibid.* **54**, 655 (1932); *F. C. Whitmore & T. K. Sloat*, *ibid.* **64**, 2968 (1942).

On sait que le phosgène a la tendance de réagir à fond avec les organomagnésiens pour donner des alcools tertiaires³⁾. Cependant, en prenant la précaution d'opérer à froid et de faire tomber le magnésien sur le phosgène en solution, il est possible de limiter en partie la réaction aux phases intermédiaires du chlorure d'acide et de la cétone⁴⁾.

En ce qui nous concerne, nous avons conduit les réactions de façon à les limiter surtout à la première phase du chlorure d'acide. Nous avons donc effectué l'addition du magnésien, à froid (-10 à -20°), sur un excès de phosgène en solution dans l'éther. Dans tous les cas, nous nous sommes borné à isoler et caractériser l'acide provenant de l'hydrolyse du chlorure formé⁵⁾. Les rendements observés sont faibles, de l'ordre de 10 à 30% par rapport aux magnésiens titrés⁶⁾. Les acides obtenus sont caractérisés par leur F., de même que par la constitution des acides isolés après l'oxydation au permanganate de potassium.



Les résultats de nos essais montrent qu'il y a réaction anormale; nous avons isolé, en effet, les acides Ia, IVa, Va, VIIa, dont les F. respectifs sont conformes aux données de la littérature. L'oxydation de Ia, IVa, VIIa, conduit soit à l'acide phtalique (Ib = VIIb), soit à l'acide benzène-tricarboxylique-1,2,4 (IVb).

L'oxydation de Va n'a pas été effectuée, parce que l'acide dont la formation est à prévoir: benzène-tétracarboxylique-1,2,3,5, est difficilement caractérisable, de même que les autres acides benzène-tétracarboxyliques.

Les acides IIa et IIIa ont des F. respectifs inférieurs à ceux qu'indique la littérature, de 8 à 10° environ; cependant, leur oxydation conduisant à l'acide benzène-tricarboxylique-1,2,3 (IIb) et à l'acide benzène-tricarboxylique-1,2,4 (IIIb) respectivement, on peut conclure à la réaction anormale. Quant à la fraction acide provenant du magnésien du dérivé VI, son F. ne correspond pas au chiffre dont fait état la littérature; il s'agit probablement d'un mélange pouvant contenir l'acide découlant de la réaction normale.

D'une manière générale, il est intéressant de relever qu'avec les magnésiens du chlorure de benzyle (I) et de ses dérivés, substitués en 4 (IV), 2, 4 (V) ou α (VII), la pureté des acides isolés indique que seule la réaction anormale a lieu. En revanche, dans le cas des magnésiens des dérivés substitués en 2 (II), 3 (III) ou encore en 2, 3 (VI), la pureté moindre des acides indique l'accomplisse-

³⁾ V. Grignard, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **136**, 815 (1903).

⁴⁾ A. Maihle & M. Murat, Bull. Soc. chim. France **11**, 96 (1912).

⁵⁾ La distillation des produits neutres provoque, en général, une forte décomposition.

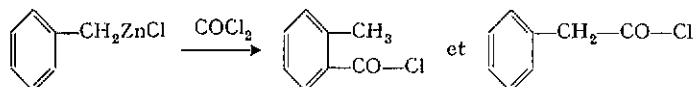
⁶⁾ Pour le titrage des magnésiens mentionnés, voir Helv. **40**, 1641, 1643 (1957).

ment, en faible proportion, d'une autre réaction; cette réaction (probablement la normale) n'a pourtant pas été mise en évidence par l'analyse des produits d'oxydation des acides formés.

B. Action du phosgène sur les chlorures de benzylzinc et de benzylmercure.

H. Gilman et coll.⁷⁾ ont étudié, en dehors du magnésien, la réactivité d'autres organométalliques du chlorure de benzyle. Ils ont montré, en particulier, que la tendance aux réactions anormales, dans le cas du formaldéhyde, était diminuée avec le chlorure et le dibenzylzinc, le dibenzylcadmium, le tribenzylaluminium, le benzylolithium.

L'expérience nous a montré qu'il en était de même avec le phosgène et le chlorure de benzylzinc. Comme précédemment, nous avons procédé à froid, en ajoutant l'organométallique au phosgène en solution. La fraction acide, obtenue par hydrolyse du chlorure, a donné, après oxydation au permanganate de potassium, un mélange contenant environ 60% d'acide phtalique et 40% d'acide benzoïque; ces faits prouvent donc qu'il se produit simultanément les deux réactions:



Le dibenzylmercure et, d'une manière générale, les autres organomercuriques ne semblent posséder qu'une très faible réactivité. En chauffant du dibenzylmercure pendant 14 jours avec du chlorure d'acétyle, Gilman⁷⁾ n'observe aucune transformation. Selon Otto⁸⁾, la réactivité ne se manifeste qu'à haute température; cet auteur signale la formation de benzophénone par chauffage de diphénylmercure ou de chlorure de phénylmercure avec le chlorure de benzyle à 240°.

En ce qui nous concerne, nous n'avons observé aucune réaction entre le phosgène et le chlorure de benzylmercure, même par élévation de la température à 180°, en tube scellé; dans ce dernier cas, le chlorure de benzylmercure se décompose avec formation de dibenzyle.

C. Conclusions.

Le mécanisme des réactions anormales du chlorure de benzylmagnésium a été discuté, entre autres auteurs, par Siegel et coll.⁹⁾ Les particularités observées seraient attribuables à une activation toute spéciale de la position ortho, activation découlant de la configuration même de la molécule du magnésien. Lors de la réaction, l'hydrogène du cycle entre en compétition avec le groupement $-\text{CH}_2\text{MgX}$; suivant la nature du composé mis en jeu, l'une ou l'autre des positions sera sollicitée.

⁷⁾ H. Gilman & F. Breuer, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1127 (1934); H. Gilman & J. F. Nelson, *ibid.* **61**, 742 (1936).

⁸⁾ R. Otto, Ber. deutsch. chem. Ges. **3**, 197 (1870).

⁹⁾ S. Siegel & W. Young, J. Amer. chem. Soc. **66**, 354 (1944); S. Siegel, W. M. Boyer & R. J. Jay, *ibid.* **73**, 3237 (1951).

Avec les aldéhydes¹⁾, la réaction a lieu simultanément sur la fonction du magnésien et sur le cycle. Tel n'étant pas le cas avec un chlorure d'acide ou le phosgène, nous devons supposer que, lors de la réaction sur le cycle, la libération de gaz chlorhydrique bloque le groupement $-\text{CH}_2\text{MgX}$ de la molécule.

Nous tenons à remercier M. le Professeur A. Perret de l'intérêt bienveillant qu'il a porté à ce travail.

Partie expérimentale.

Les F. indiqués ont été corrigés.

A. Réactions d'halogénures de benzylmagnésium, substitués sur le noyau ou en α , avec le phosgène. La préparation des halogénures I-VII a été décrite précédemment, de même que la préparation et le titrage des magnésiens correspondants¹⁾.

Mode opératoire: à la solution étherée de phosgène, maintenue à -10 à -20° , on ajoute sous agitation continue, goutte à goutte, le magnésien préalablement préparé; l'introduction terminée, on maintient l'agitation et la température pendant 1 h. On hydrolyse, puis on dissout les sels basiques de magnésium s'il y a lieu; ensuite les acides formés sont extraits de la solution étherée par NaOH 2-n. Résultats: voir tableau 1.

Tableau 1.
Réaction entre halogénures de benzylmagnésium et phosgène.

	R-X employé		Phosgène employé		acide obtenu, en g
	moles	ml éther	moles	ml éther	
I	1	600	1,1	200	40
II	0,75	500	1,2	200	21
III	0,5	500	0,9	200	15
IV	0,75	500	0,9	200	6
V	0,4	250	0,9	200	10
VI	0,5	300	0,9	200	6
VII	0,5	300	0,9	200	8

Les constantes des acides Ia-VIIa ainsi que les p. équ. déterminés par acidimétrie sont groupées dans le tableau 2.

Tableau 2.
Acides Ia-VIIa.

Acide	F. $^\circ\text{C}$		p. équ.		Solvant recryst.
	trouv.	Litt.	trouv.	calc.	
Ia	99-100°	102°	136	136	eau
IIa	133-135°	144°	156	150	sublimation
IIIa	118-120°	125°	154	150	eau
IVa	130°	132°	154	150	alcool
Va	126-127°	127°	164	164	alcool-eau
VIa?	85-120°	149°	162	164	eau
VIIa	55°	58°	165	164	ac. acétique-eau

Oxydation de Ia-IVa et de VIIa: Nous avons travaillé en solution alcaline (200 ml NaOH 10%); on opère sur 2-3 g de substance, à $80-100^\circ$, sous agitation continue. Le

permanganate (en excès d'environ 10%) est ajouté peu à peu en substance, par portions de 1-2 g. Durée de l'oxydation: 10 à 30 h; après refroidissement, on filtre et on lave à l'eau, puis on extrait, à l'éther, le filtrat et les eaux de lavage réunis, préalablement acidulés.

Tableau 3.
Acides Ib-IVb, VIIb.

Substance oxydée		Acide obtenu			
				F. trouv.	F. Litt.
Ia	2 g	Ib	2 g	125 ¹⁰⁾	127°
IIa	3 g	IIb	3,5 g	190°	190°
IIIa	2 g	IIIb	2,5 g	226 ¹¹⁾	229-231°
IVa	2 g	IVb	2,8 g	229 ¹¹⁾	229-231°
VIIa	1 g	VIIb	1 g	125 ¹⁰⁾	127°

B. Réactions du phosgène avec les chlorures de benzylzinc et benzylmercure. - 1. Avec le chlorure de benzylzinc. L'organozincique est obtenu par double décomposition entre le chlorure de benzylmagnésium et le chlorure de zinc fondu¹²⁾.

Le magnésien a été préparé à partir de 0,4 mole de chlorure de benzyle, 0,5 at.-g de tournures de magnésium et 200 ml d'éther anhydre. La solution obtenue a été refroidie dans un bain de glace. Nous avons alors ajouté goutte à goutte, en agitant, une solution de 0,4 mole de chlorure de zinc fondu dans 0,8 mole d'éther anhydre; puis nous avons chauffé 1 h à reflux, ajouté 200 ml de toluène sec, et distillé enfin l'éther sous vide.

Cette solution d'organozincique a été ajoutée goutte à goutte, sous agitation continue, à -15°, à une solution de 1 mole de phosgène dans 150 ml de toluène sec; l'agitation est encore maintenue pendant 7 h à température ordinaire. Après hydrolyse et extraction avec NaOH 2-n., nous avons obtenu 6 g d'acide sous forme pâteuse. L'oxydation de 5 g par 29 g KMnO₄ dans 200 ml NaOH 10%, a donné un mélange de 4,5 g d'acides; 1,5 g d'acide benzoïque a été isolé de cette fraction, par extraction au chloroforme; la partie insoluble a été sublimée sous vide, et le sublimé, repris au benzène (qui dissout l'anhydride phtalique); poids obtenu: 2,4 g; la partie insoluble dans le benzène est constituée d'acide oxalique.

2. Avec le chlorure de benzylmercure: Dans un premier essai, nous avons introduit, en 14 h, 30 g (0,3 mole) de phosgène dans une solution contenant 3,2 g (10 mmoles) de chlorure de benzylmercure dans 50 ml de toluène sec; l'opération a été effectuée à ébullition du milieu; après refroidissement et distillation du toluène, nous avons récupéré la totalité de l'organomercurique non transformé.

La réaction effectuée en tube scellé à 180° pendant 24 h, avec 3,2 g (10 mmoles) de chlorure de benzylmercure et 1,4 g (14 mmoles) de phosgène, conduit à la formation de dibenzyle (0,6 g), que l'on extrait à l'éther; la partie insoluble (2,2 g) est constituée de chlorure mercurieux.

Nous avons opéré enfin en tube scellé avec les mêmes quantités de substances, à 160°, pendant 18 h, en présence d'un solvant: 15 ml d'o-dichlorobenzène. L'analyse révèle aussi la présence de dibenzyle et de chlorure mercurieux.

¹⁰⁾ Caractérisé sous forme d'anhydride phtalique.

¹¹⁾ Il est nécessaire de prendre quelques précautions pour la mesure du F.; en effet, si l'on élève la température trop lentement, la substance se décompose progressivement. Il faut introduire le tube fermé dans l'appareil de mesure, environ 5° au-dessous de la température de fusion obtenue lors d'une première lecture, et chauffer rapidement; dans ce cas, on observe une fusion nette.

¹²⁾ E. E. Blaise, Bull. Soc. Chim. France [4] 9, XIII (1911).

RÉSUMÉ.

1. La réaction du chlorure de benzylmagnésium avec le phosgène présente une anomalie; l'acide isolé par hydrolyse: l'acide o-toluique, indique que la condensation s'est effectuée sur le cycle, en position ortho par rapport au groupement magnésien.

2° La réaction du phosgène avec des dérivés du chlorure de benzylmagnésium, substitués sur le noyau et en α , évolue également de façon anormale.

3° Il en est de même avec le chlorure de benzylzinc et le phosgène; cependant, dans ce cas, on observe aussi la manifestation de la réaction normale.

4° Aucune réaction n'a pu être observée entre chlorure de benzylmercure et phosgène.
