

IV. Die beste Ausbeute an Mesitylensäure, 6,6% vom Gewicht des angegriffenen Mesitylens, lässt sich an der Platinanode unter Verwendung eines Gemisches von 20-proz. Salpetersäure und Eisessig erzielen, wobei aber chemische Einflüsse mitspielen dürften.

V. Die elektrochemische Oxydation von Toluol in verdünnter Schwefelsäure an der Bleidioxidanode verläuft auch unter Anwendung eines Netzmittels hauptsächlich im Kern. Dabei wird das als Zwischenprodukt bisher nur vermutete p-Kresol in Substanz gefasst und durch ein Derivat charakterisiert.

VI. Die Ausbeuten an interessanten Oxydationsprodukten sind bei allen diesen Versuchen gering, da der Abbau und die Bildung schwer entwirrbarer harzartiger Gemische den Hauptanteil der Stromarbeit beanspruchen. Der Versuche sind aber nicht im Hinblick auf präparative Erfolge angestellt worden, sondern zur Aufklärung des Verlaufs der Oxydation durch den so überaus wirksamen anodischen Sauerstoff.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, April 1935.

101. Sur une nouvelle méthode de scission de certains éthers-oxydes

par Marcel Mottier.

(20. V. 35.)

A la suite de recherches sur la scission du groupe méthylène-dioxy par l'amidure de sodium¹⁾ nous avons examiné l'action de ce composé sur les éthers-oxydes phénoliques suivants²⁾:

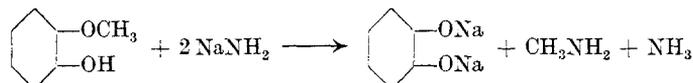
Anisol — gäïacol — vératrol — éthers mono- et diméthyliques de la résorcine et de l'hydroquinone — éthers méthyliques de l'ortho, du méta et du para-crésol — oxyde de phényle.

Nous avons constaté que seuls les éthers monométhyliques des trois diphénoles pouvaient être scindés par cet agent, le rendement en diphénoles étant presque quantitatif. De plus, l'importance de la température a été mise à nouveau en évidence, le rendement augmentant fortement avec elle: il passe par exemple dans le cas du gäïacol de 76% à 200—210°, à 96% à 300°.

¹⁾ L. Helfer et M. Mottier: „Sur une nouvelle méthode de scission du groupe méthylène-dioxy“, *Chimie et Industrie*, N° spécial du 14ème Congrès de Chimie industrielle, octobre 1934.

²⁾ Pour la bibliographie voir notamment: *Houben-Weyl* (3 éd.) 3, 270 et suivantes (1930).

Le mécanisme de cette scission reste à établir. Le schéma réactionnel est probablement le suivant,



la réaction se passant évidemment en deux phases :

- 1° Formation du dérivé sodé du gaiacol,
- 2° Scission de ce dernier.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Mode opératoire.

L'amidure de sodium utilisé¹⁾ avait été réparti dans des tubes scellés afin d'avoir un produit de qualité constante pour les divers essais envisagés. Les quantités d'amidure employées étaient en général de 2 mol. gr. pour 1 mol. gr. d'un éther de diphenol et de 1 mol. gr. pour 1 mol. gr. d'un éther phénolique.

L'opération était conduite dans un ballon — muni d'un agitateur et d'un tube de dégagement pour les gaz formés au cours de la réaction — dans lequel on chargeait l'éther-oxyde, le dissolvant (préalablement séché sur du sodium) et l'amidure de sodium. Chauffage par un bain d'huile.

Les essais sous pression étaient effectués dans un autoclave rotatif (modèle de *Fierz*) d'une contenance totale de 600 cm³.

L'opération terminée, et après refroidissement, on ajoutait de l'eau contenant environ 5% d'hyposulfite de sodium (Na₂S₂O₄), puis transvasait le tout dans un entonnoir à décantation. On séparait ainsi :

1° La couche supérieure: dissolvant + éther-oxyde inattaqué (à la condition toutefois que ce dernier ne possède pas d'hydroxyle libre).

2° La couche inférieure: solution du sel de sodium du phénol formé.

Le dissolvant était lavé deux ou trois fois avec un peu d'eau que l'on joignait à la couche aqueuse. Son traitement n'a jamais été poussé plus loin, seule la solution des produits phénoliques nous intéressant.

La couche aqueuse était acidulée, tout en la refroidissant, par de l'acide chlorhydrique dilué, fortement salée (NaCl) puis extraite à l'éther. Ce dernier était ensuite chassé par distillation. Le traitement ultérieur du résidu, variant un peu suivant les corps étudiés, sera décrit à propos de chacun d'entre eux.

Dans les deux tableaux récapitulatifs ci-dessous, nous consignons d'une part les résultats obtenus avec les éthers-oxydes phénoliques sans hydroxyle libre, et d'autre part ceux enregistrés avec les éthers monométhyliques des trois diphénoles.

Il est intéressant de constater que l'amidure de sodium ne réagit pas avec ces éthers-oxydes alors que le sodium est capable d'en scinder quelques-uns²⁾. Nos résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par *Komatsu et Tanaka*³⁾ qui ont traité ces mêmes éthers-oxydes par des alcalis en fusion, à 180°, et cela sans observer de scission. Dans les mêmes conditions, le gaiacol leur a par contre donné 50% de pyrocatéchine.

¹⁾ Poudre très fine (*Société Organico*).

²⁾ *Schorigin*, B. **56**, 176 (1923) et **57**, 1627 (1924).

³⁾ Am. Abstr. 756 (1932).

Tableau I.

Ethers-oxydés sans hydroxyde libre

	Ethers monométhylliques						Ethers diméthylliques				Oxyde de phényle
	Phénol (Anisol)		o-Cresol	m-Crésol	p-Crésol	Pyro-catéchine (Vératrol)	Résorcine	Hydroquinone		Hydroquinone	
	54 gr. — 400 cm ³	53,4 gr. — 400 cm ³	53,8 gr. — 400 cm ³	55,1 gr. — 400 cm ³	58 gr. — 400 cm ³	27,4 gr. — 300 cm ³	30,1 gr. — 300 cm ³	30,6 gr. — 300 cm ³	57,5 gr. — 300 cm ³		
Ether-oxyde . . .	54 gr.	53,4 gr.	53,8 gr.	55,1 gr.	58 gr.	27,4 gr.	30,1 gr.	30,6 gr.	57,5 gr.	16 gr.	
Décaline	500 cm ³	—	—	—	—	—	—	—	—	200 cm ³	
Tétraline	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Amidure de sodium	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Température	27,9 gr.	28,1 gr.	24,7 gr.	25,3 gr.	26,6 gr.	22,2 gr.	24,4 gr.	24,8 gr.	45,8 gr.	12,2 gr.	
Durée	175 ^o	300 ^o	300 ^o	300 ^o	300 ^o	300 ^o	300 ^o	200 ^o	300 ^o	175 ^o	
Remarques	8 h	8 h	8 h	8 h	8 h	8 h	8 h	8 h	8 h	8 h	
	press.	sous press.	sous press.	sous press.	sous press.	sous press.	sous press.	press.	sous press.	press.	
	atm.	press.	press.	press.	press.	press.	press.	atm.	press.	atm.	
Pression à la fin de l'essai ¹⁾	—	17 kg/cm ²	30 kg/cm ²	28 kg/cm ²	25 kg/cm ²	30 kg/cm ²	30 kg/cm ²	30 kg/cm ²	27 kg/cm ²	—	
Phénol formé	néant	néant	néant	néant	néant	traces (réaction av. FeCl ₃)	néant	néant	traces (réaction av. FeCl ₃)	néant	

¹⁾ Par pression à la fin de l'essai, nous entendons la pression qui régnait dans l'autoclave au moment où l'on arrêtait le chauffage.

Tableau II.

Ethers monométhylés des diphenols.

	Pyrocatechine (Gaiacol)						Résorcine	Hydro-quinone
	1	2	3	4	5	6		
Ether-oxyde	56,4 gr.	4,8 gr.	27,5 gr.	29,4 gr.	29,6 gr.	34,3 gr.	27,7 gr.	27 gr.
Toluène	—	—	—	—	300 cm ³	300 cm ³	—	—
Tétraline	500 cm ³	50 cm ³	300 cm ³	300 cm ³	—	—	300 cm ³	300 cm ³
Amidure de sodium	49,9 gr.	4,3 gr.	24,8 gr.	26,1 gr.	26,3 gr.	30,5 gr.	24,6 gr.	24 gr.
Température	200°	éb.	200°	300°	200°	200°	300°	300°
Durée	8 h	4 h	6 h	6 h	8 h	6 h	6 h	6 h
Remarques	press. atm.	press. atm.	sous press.					
Pression à la fin de l'essai	—	—	32 kg/cm ²	66 kg/cm ²	45 kg/cm ²	50 kg/cm ²	65 kg/cm ²	65 kg/cm ²
Phénol formé	traces	3,2 gr.	18,5 gr.	25 gr.	20,5 gr.	24 gr.	18,5 gr.	24 gr.
Rendement (% de la théorie)	—	75,2	75,8	95,8	77,9	78,9	75,2	100

Gaiacol.

Après extraction à l'éther, la pyrocatechine formée dans chacun de ces essais était distillée à la pression atmosphérique; elle passait entre 235° et 240° (température non corrigée).

Elle fondait alors de 100 à 103° et donnait avec le chlorure ferrique la réaction colorée caractéristique de la pyrocatechine: coloration verte virant au rouge par addition de soude caustique. D'autre part l'essai de mélange avec de la pyrocatechine pure (p. de f. 104°) donnait à peu près le même p. de f. 100 à 104°. Les rendements indiqués sont calculés sur la base de la pyrocatechine recueillie à la distillation, sans autre purification.

Il peut sembler étrange que le rendement en pyrocatechine soit égal à zéro lorsque l'on opère à 200° (température du bain d'huile) à la pression atmosphérique, alors qu'à cette même température, mais sous pression, il atteint 76%. Cela tient uniquement à ce que la température indiquée par le thermomètre de l'autoclave est, de par son emplacement, trop basse, ne tenant pas compte des surchauffes que peut, malgré la rotation, provoquer le chauffage au gaz. Ceci est confirmé par le fait qu'à la température d'ébullition de la tétraline (environ 210°) le rendement en diphénol est, à la pression atmosphérique, égal à celui obtenu à 200° dans l'autoclave.

Le départ de cette réaction de scission a donc lieu à une température bien déterminée, comprise entre 200 et 210°, l'élévation de la température permettant d'augmenter le rendement au point de le rendre presque quantitatif.

A en juger par les indications du manomètre, l'opération semble déjà terminée au bout de 2 à 3 heures.

Les essais 5 et 6 montrent qu'une élévation de la pression, toutes les autres conditions étant égales, n'a aucune influence sur le rendement. Le facteur essentiel est donc la température¹⁾.

Éther monométhylque de la résorcine.

Le résidu de la solution étherée a été chauffé au bain-marie puis traité par le vide, à la température ordinaire, pour éliminer l'éther restant. On obtient ainsi une masse pâteuse, cristalline, de couleur brun foncé, qui, essorée sur *Büchner*, donne d'une part une poudre cristalline brune (13,5 gr.) et d'autre part une huile très visqueuse (8,5 gr.) cristallisant partiellement au bout de quelque temps.

La poudre brune fond de 98 à 102° avec suintement dès 90°. Recristallisée dans le benzène (noir animal) elle fond à 110—111° et le p. de f. du mélange avec de la résorcine pure (p. de f. 111°) ne subit pas de dépression.

Le rendement a été calculé sur la base de la poudre brune. Malgré cela il doit s'agir d'un rendement minimum, les cristaux contenus dans l'huile étant sans doute de la résorcine. Ce dernier point n'a toutefois pas été vérifié, d'autres essais ayant été projetés pour mettre au point l'isolement et la purification du diphénol formé.

¹⁾ Ce que nous avons déjà mis en évidence dans nos essais de scission du groupe méthylène-dioxy du dihydro-safrol.

Éther monométhylque de l'hydroquinone.

Le résidu de la solution étherée a été traité par le vide, à la température ordinaire. Le produit obtenu, masse cristalline, a été pressé sur assiette poreuse et pesé. Le rendement a été calculé sur la base de ce produit brut.

Il donne avec le chlorure ferrique la coloration vert-bleu fugitive de l'hydroquinone et fond de 164 à 167°. Recristallisé dans l'eau (noir animal), il fond alors à 170—171° et le mélange avec de l'hydroquinone pure (p. de f. 172°) fond à la même température.

Un contrôle des eaux-mères a montré qu'elles ne contenaient que de l'hydroquinone, l'éther monométhylque ayant donc été complètement scindé.

Genève, Laboratoire de Chimie technique, théorique et
d'Électrochimie de l'Université.

**102. Über die Darstellung eines Küpenfarbstoffs aus o,o'-Dinitro-
tolan und seine Überführung in Dindol**

(18. Mitteilung über Indole und Isatogene¹⁾)

von Paul Ruggli und Hans Zaeslin.

(21. V. 35.)

Bei Versuchen mit o,o'-Dinitro-tolan (I) beobachtete der eine von uns vor langer Zeit²⁾, dass sich beim Kochen mit wässriger Natriumsulfidlösung ein kleiner Teil auflöst, worauf sich an der Luft geringe Mengen eines dunkelvioletten Küpenfarbstoffs ausschieden. Dinitro-stilben gibt diese Reaktion nicht. Trotz der geringen Menge konnte die Substanz gereinigt und analysiert werden; sie hat die Formel $C_{14}H_{10}ON_2$. Im Verlaufe von andern Arbeiten, über die wir bald zu berichten hoffen, fanden wir einen ähnlichen Farbstoff, der offenbar ein Chlorsubstitutionsprodukt dieses Körpers ist. Durch Übertragung der dort angestellten Überlegungen auf den Küpenfarbstoff aus Dinitro-tolan und Natriumsulfid kommen wir zu der Überzeugung, dass hier ein 2-(o-Aminophenyl)-indolon (Aminophenyl-keto-indolenin) der Formel II vorliegt.

Eine solche Substanz kann sehr wohl Farbstoff-Eigenschaften haben, wenn wir die gekreuzten Doppelbindungen des Indolonskerns als Stück eines chinoiden Systems auffassen, dem die Aminogruppe als Auxochrom beigegeben ist. Auch finden wir die Carbonyl- und Aminogruppe in einer ähnlichen Stellung zueinander wie beim Indigo, der heute allgemein als trans-Form aufgefasst wird. Beide

¹⁾ Letzte Mitteilung Helv. **18**, 613 (1935).

²⁾ P. Ruggli, A. **412**, 3 (1917).