

SUMMARY

1. Focusing ion exchange as a method of separation of metal-ions, taking place in homogeneous solution in the presence of a complex-formation- and an electrical potential-gradient, is again confronted with heterogeneous ion-exchange and ionophoresis and the distinctions are stressed.

2. The phenomenon of "double-focusing", meaning the stationary existence of two lines of the same metal in the presence of two complexing agents (one of which is an amino-poly-acetic acid), offers a possibility for the estimation of μg - and ng -amounts of various metals, incl. Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Y^{3+} , and heavy rare earths. This can not be realized with ordinary ion-exchange nor electrophoresis.

3. One of the lines of a double-focus, being located on the acid side of a pH-gradient, changes its intensity proportionally to the added amount of a chelating agent (NTA, EDTA, Chel CD). Macro-chelatometry, using external indicators, direct and substitution titrations of metal-traces on a filter-paper strip, are described. The method is more accurate than various micro-chemical procedures.

4. A phenomenological treatment of double-focusing is given.

Chemisches Institut der Universität Zürich

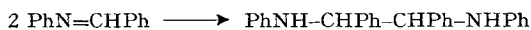
192. Macrocycles synthétiques.

I. Action du sodium sur les o, o'-polyméthylène-dioxy-bis-(benzylidène-anilines)¹⁾

par R. Jaunin et R. Holl

(25 VIII 58)

On sait que les aniles réagissent avec le sodium en milieu indifférent pour donner suivant les cas, soit l'amine secondaire correspondante, soit un produit de réduction bimoléculaire²⁾. A partir de la benzylidène-aniline, il se forme essentiellement le produit de réduction bimoléculaire, le dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane²⁾³⁾:



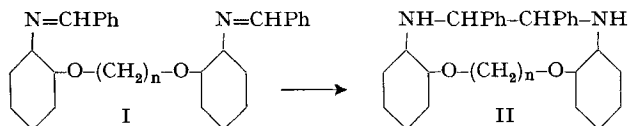
Nous avons pensé qu'en partant de dianiles appropriés, il devait être possible d'utiliser cette réaction pour préparer des composés macrocycliques. Afin de vérifier cette hypothèse, nous nous sommes proposé d'étudier l'action du

¹⁾ Communication préliminaire: R. JAUNIN & R. HOLL, *Chimia* **11**, 312 (1957).

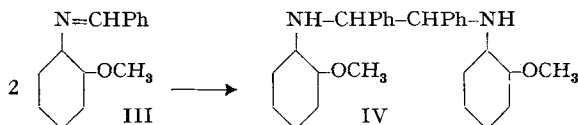
²⁾ W. SCHLENK, J. APPENRODT, A. MICHAEL & A. THAL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **47**, 484 (1914); W. SCHLENK & E. BERGMANN, *Liebigs Ann. Chem.* **463**, 281 (1928).

³⁾ R. JAUNIN, *Helv.* **39**, 111 (1956).

sodium sur les *o,o'*-polyméthylènedioxy-bis-(benzylidène-anilines) (I) en vue de l'obtention des composés macrocycliques II:

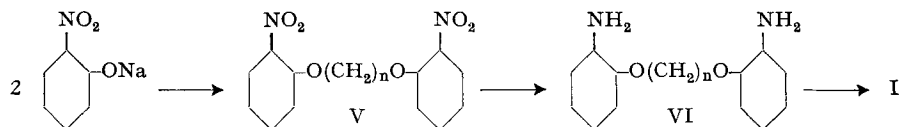


Nous avons commencé par effectuer une réaction modèle en traitant la benzylidène-*o*-anisidine (III) par du sodium en milieu étheré; il s'est ainsi formé, avec un rendement d'environ 90%, un mélange en quantités à peu près équivalentes des formes méso et racémique du di-*o*-anisidino-1,2-diphényl-1,2-éthane (IV)⁴:



Ces résultats sont tout à fait analogues à ceux obtenus dans le cas de la benzylidène-aniline. En effet, tandis que d'après SCHLENK et coll.²) l'action du sodium sur la benzylidène-aniline ne donne qu'un seul composé, l'un de nous a montré récemment que cette réaction produit en réalité un mélange à peu près équimoléculaire des formes méso et racémique du dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane³).

Les dianiles I, qui étaient encore inconnus, ont été préparés selon le schéma suivant:



Seuls les dérivés dinitrés V pour lesquels $n = 1$ et 2 sont décrits dans la littérature. W. BAKER⁵) a obtenu l'*o,o'*-méthylènedioxy-bis-(nitrobenzène) en traitant l'*o*-nitrophénate de sodium par le sulfate de méthylène. D'autre part, différents auteurs ont préparé l'*o,o'*-éthylènedioxy-bis-(nitrobenzène) à partir d'*o*-nitrophénate de sodium ou de potassium et de bromure ou de chlorure d'éthylène, soit en tube scellé à 140° ⁶)⁷), soit à reflux dans l'éthanol ou l'eau⁸).

⁴) Des deux isomères obtenus, nous n'avons pas déterminé lequel est le composé méso et lequel est le racémique; cependant, par analogie avec d'autres dérivés du dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane (W. STÜHMER & G. MESSWARB, Arch. Pharmaz. **286**, 221 (1953)), il est très probable que l'isomère de F. supérieur (199°) est le méso, et l'isomère de F. inférieur (139°), le racémique.

⁵) W. BAKER, J. chem. Soc. **1931**, II, 1765.

⁶) A. WEDDIGE, J. prakt. Chem. [2] **21**, 127 (1880).

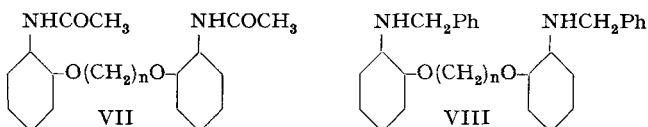
⁷) E. WAGNER, J. prakt. Chem. [2] **27**, 200 (1883).

⁸) A. C. COPE, J. Amer. chem. Soc. **57**, 574 (1935).

Après une série d'essais réalisés d'après ces diverses indications, nous avons trouvé préférable d'effectuer la réaction en milieu glycolique; en traitant dans ce solvant l'o-nitrophénate de sodium par le bromure de polyméthylène approprié, nous avons obtenu avec un rendement généralement supérieur à 80% les composés V pour lesquels $n = 1$ à 6 et $n = 10$.

L'o,o'-éthylènedioxy-dianiline (VI, $n = 2$) a déjà été préparé par A. WEDDIGE⁶⁾ et E. WAGNER⁷⁾ par réduction du dérivé dinitré correspondant au moyen de zinc et d'acide chlorhydrique. Nous avons préféré procéder par hydrogénation catalytique en présence de nickel de RANEY; nous avons ainsi obtenu avec un rendement quantitatif les diamines VI, $n = 1-6, 10$. Ces diamines ont été caractérisées par les dérivés acétylés correspondants VII, qui n'étaient connus que dans les cas où $n = 2$ ⁷⁾ et $n = 3$ ⁹⁾.

Finalement, nous avons obtenu les dianiles I en traitant les diamines VI par la quantité théorique de benzaldéhyde en milieu éthanolique. Ces bases de SCHIFF étant difficiles à purifier, nous avons renoncé à les analyser et avons utilisé les produits bruts pour les réactions de cyclisation. Les dianiles I ont cependant été caractérisés par leurs produits de réduction, les amines secondaires VIII, que l'on obtient aisément par hydrogénation catalytique en présence de nickel de RANEY; ces amines sont également des composés nouveaux.



En traitant les dianiles I par du sodium métallique finement pulvérisé, en milieu éthéré, dans une atmosphère d'azote purifié et sous «haute dilution», nous avons obtenu des mélanges contenant, d'une manière générale, des composés cycliques II, des amines primaires VI, des amines secondaires VIII et une certaine quantité de polymères qui, en raison de leur purification difficile, n'ont pas été étudiés d'une manière plus approfondie (Tabl. 1).

Tableau 1. Réactions de cyclisation

n	Rendements en produits bruts		
	Comp. cycliques II	Amines prim. VI	Amines sec. VIII
1	—	—	31%
2	11%	43% ^{a)}	—
3	12%	44% ^{a)}	—
4	16%	52% ^{a)}	10%
5	15%	48% ^{a)}	—
6	5,3%	81%	—
10	—	32% ^{a)}	—
^{a)} Sous forme de dérivé acétylé.			

⁹⁾ W. A. JACOBS & M. HEIDELBERGER, J. Amer. chem. Soc. **39**, 2222 (1917).

La séparation de ces différents produits se fait par extraction de la solution étherée avec de l'acide chlorhydrique dilué. Ce traitement provoque la précipitation des polymères sous forme de résine insoluble dans l'éther; d'autre part, tandis que les amines VI et VIII passent en solution chlorhydrique, les composés cycliques II subsistent dans la solution étherée¹⁰).

Dans une série d'essais en vue de déterminer les conditions expérimentales les plus favorables à l'obtention des composés cycliques, nous avons constaté, en particulier, que ceux-ci ne se forment en aucun cas si l'on n'utilise pas la technique de «haute dilution» ou si l'on ne travaille pas dans une atmosphère d'azote dont l'oxygène a été soigneusement éliminé.

Le rendement en produit de cyclisation dépend également de la longueur de la chaîne polyméthylénique (Tabl. 1). Tandis que théoriquement chaque dianile peut donner un mélange de deux diastéréo-isomères, méso et racémique, nous n'avons obtenu en fait qu'un seul composé cyclique dans les cas où $n = 2$ à 6, et aucun produit de cyclisation n'a été isolé dans les cas où $n = 1$ et 10¹¹). La constitution des composés cycliques obtenus a été prouvée par l'analyse élémentaire, la détermination de leur poids moléculaire et la comparaison de leur spectre infrarouge avec ceux des deux isomères du di-o-anisidino-1,2-diphényl-1,2-éthane (IV).

Sauf pour $n = 1$, les réactions de cyclisation ont toujours fourni des quantités importantes d'amines primaires VI que nous avons identifiées sous forme de leurs dérivés acétylés VII. Ces diamines pourraient provenir, en principe, de l'hydrolyse lors du traitement par l'acide chlorhydrique des dianiles I n'ayant pas réagi. Cette hypothèse, cependant, nous paraît peu probable car nous n'avons jamais obtenu de benzaldéhyde, composé qui devrait également résulter de l'hydrolyse des dianiles I; de plus, si la transformation des dianiles était incomplète, la «haute dilution» serait vraisemblablement sans effet. A notre avis, les diamines VI proviendraient plutôt d'une réduction énergique des dianiles I.

Les amines secondaires VIII obtenues dans les réactions de cyclisation sont identiques aux produits préparés par hydrogénation catalytique des dianiles I. Bien qu'elles n'aient été isolées que dans les cas où $n = 1$ et 4, il est fort probable que ces amines se forment également dans les autres cas et que des difficultés de séparation ne nous ont pas permis de les isoler.

On sait que, dans les dérivés de l'aniline, la présence de substituants volumineux en position *ortho* peut provoquer une torsion de la liaison N-C, qui empêche le groupe amino de se conjuguer normalement avec le noyau aromatique; il en résulte une inhibition stérique de la résonance qui se manifeste dans

¹⁰) Les composés cycliques II, tout comme les dianilino-1,2- et di-o-anisidino-1,2-diphényl-1,2-éthanes, sont des corps pratiquement neutres.

¹¹) Il nous paraît difficile de dire, sur la base de considérations stéréochimiques, si nous avons obtenu la forme racémique ou la forme méso de nos composés cycliques; à l'aide des modèles moléculaires de STUART et BRIEGLER, il est en effet possible de construire dans chaque cas, et même pour $n = 1$, les deux formes optiquement active et inactive des composés II.

le spectre ultraviolet par un déplacement hypsochrome de la bande K et une réduction de son intensité¹²⁾. Dans les composés cycliques II, un phénomène analogue était à prévoir, à condition, toutefois, que le cycle soit suffisamment petit et rigide. Afin d'élucider cette question, nous avons déterminé et comparé les spectres ultraviolets des composés cycliques II et ceux des composés modèles, les deux diastéréo-isomères du di-o-anisidino-1,2-diphényl-1,2-éthane (IV) (Fig. 1 et Tabl. 2). Tout en présentant une grande analogie avec les spectres des composés IV, les spectres des composés II s'en différencient cependant d'autant plus que le cycle est plus petit: lorsque n décroît, la bande K subit

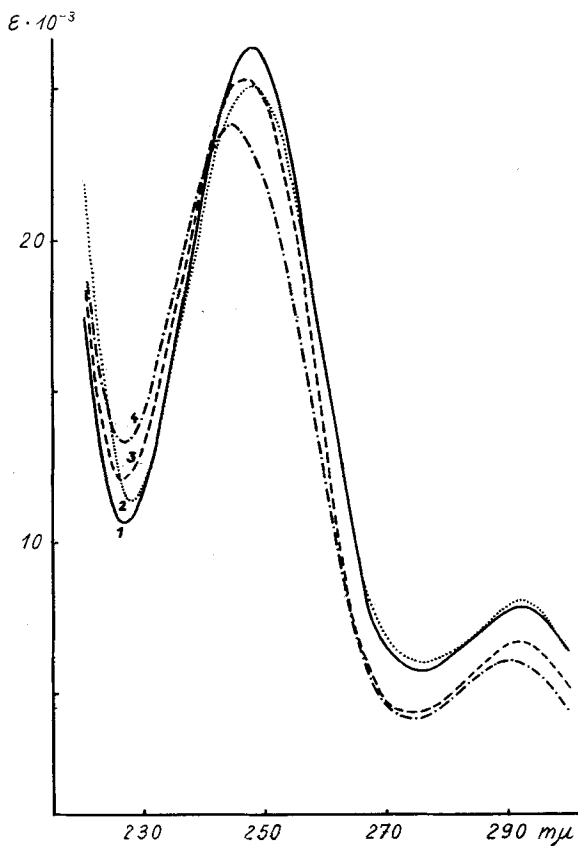


Fig. 1

Spectres UV. en solution éthanolique

- 1) Di-o-anisidino-1,2-diphényl-1,2-éthanes (IV, F. 199° et F. 139°)
- 2) Composé cyclique II, $n = 6$
- 3) Composé cyclique II, $n = 4$
- 4) Composé cyclique II, $n = 2$

¹²⁾ Voir p. ex. M. S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York 1956, p. 483.

un déplacement hypsochrome et une diminution d'intensité qui deviennent tout à fait appréciables pour $n = 2$. Ces résultats permettent de supposer qu'une certaine inhibition stérique de la résonance doit se manifester, sinon dans tous nos composés cycliques, au moins dans le cas du cycle le plus petit ($n = 2$).

Tableau 2. *Spectres UV. (bande K)*
Solutions $3 \cdot 10^{-5}$ -m. dans l'éthanol absolu

Composé	$\lambda_{\epsilon \text{ max}}$	$\epsilon \text{ max.}$
IV, F. 199°	248 m μ	26600
IV, F. 139°	248 m μ	26500
II, $n = 6$	248 m μ	25150
II, $n = 5$	247 m μ	25150
II, $n = 4$	247 m μ	25300
II, $n = 3$	246 m μ	25050
II, $n = 2$	245 m μ	23800

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* de l'appui qu'il a bien voulu nous accorder.

Partie expérimentale

Tous les F. ont été déterminés sur la platine chauffante de KOFER et sont corrigés. Les microanalyses ont été effectuées par M. le Dr K. EDER, Ecole de Chimie, Genève.

1. *Benzylidène-o-anisidine (III)*. — On introduit goutte à goutte en agitant 12,3 g (0,1 mole) d'o-anisidine dans 10,6 g (0,1 mole) de benzaldéhyde après avoir ajouté à chacune de ces substances 2 à 3 gouttes d'acide acétique glacial. On chauffe ensuite au bain-marie à 50–60° jusqu'à limpidité, laisse refroidir, ajoute un peu d'éther et sépare l'eau formée. Après séchage sur MgSO_4 anhydre, on chasse l'éther et distille l'anile sous pression réduite: Eb. 193–194°/12 Torr, 336–338°/716 Torr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}$ Calculé C 79,59 H 6,20% Trouvé C 80,04 H 6,00%

La benzylidène-o-anisidine a l'aspect d'une huile jaune très épaisse de laquelle se sépare, après quelques jours de repos, un solide incolore qui est vraisemblablement du *di-o-anisidino-phényl-méthane*. En effet, ce composé se forme également si l'on ajoute à de la benzylidène-o-anisidine fraîchement préparée la quantité calculée d'o-anisidine; d'autre part, il redonne la benzylidène-o-anisidine par simple chauffage ou par distillation sous léger vide. Le di-o-anisidino-phényl-méthane se forme encore en quantité prépondérante lorsqu'on fait réagir des quantités équimoléculaires d'o-anisidine et de benzaldéhyde sans adjonction d'acide acétique glacial. Il s'agit d'une substance très difficile à purifier et dont nous n'avons jamais pu obtenir un F. net; le meilleur solvant de recristallisation paraît être le méthylal dans lequel on obtient le produit en aiguilles opaques, F. 64–74°; analyse:

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ Calculé C 75,42 H 6,63 N 8,37%
Trouvé „ 75,78 „ 6,62 „ 8,08%

2. *Di-o-anisidino-1,2-diphényl-1,2-éthane (IV)*. — On émulsionne 10,5 g (0,65 équiv.) de sodium dans 200 ml de toluène bouillant, laisse refroidir en agitant énergiquement et remplace le toluène par 200 ml d'éther anhydre. On chauffe à reflux et ajoute, en une seule fois, une solution chaude de 24,5 g (0,735 mole) de benzylidène-o-anisidine dans 100 ml d'éther anhydre. On continue de chauffer à reflux pendant 2 h dans une atmosphère d'azote purifié par barbotage dans une solution de FIESER¹³). Une agitation très énergique est

¹³) L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. **46**, 2639 (1924); L. J. BRADY, Anal. Chemistry **20**, 1033 (1948).

nécessaire pour maintenir en suspension le «sable» de sodium¹⁴⁾. On refroidit ensuite à 5°, neutralise prudemment en ajoutant goutte à goutte 40 ml d'acide acétique glacial et laisse reposer quelques heures. Après s'être assuré de la dissolution intégrale du sodium, on ajoute avec précaution 400 ml de soude caustique 1-n, chasse l'éther au bain-marie à 50° et filtre le précipité. Rendement: 21–23,5 g (85–95%) de produit brut.

Séparation des diastéréo-isomères. – On extrait 20 g de produit brut avec 80 ml d'éthanol bouillant, filtre à chaud et laisse refroidir à la température ordinaire: l'isomère de F. inférieur cristallise. On filtre et utilise le filtrat pour répéter ce processus d'extraction sur l'insoluble dans l'éthanol bouillant; on continue jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de cristallisation par refroidissement (4 à 5 fois).

Rdt. en isomère soluble dans l'éthanol bouillant: 8,5 g; F. 137,5–139°.

$C_{28}H_{28}O_2N_2$ Calculé C 79,21 H 6,65% Trouvé C 79,36 H 6,78%

Rdt. en isomère pratiquement insoluble dans l'éthanol bouillant: 10,4 g; F. 199° après recristallisation dans le benzène ou dans un mélange de diméthylformamide et d'éthanol.

$C_{28}H_{28}O_2N_2$ Calculé C 79,21 H 6,65% Trouvé C 79,05 H 6,81%

3. *o,o'-Polyméthylènedioxy-bis-(nitrobenzènes)* (V). – Dans un ballon à trois cols, muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un agitateur mécanique, on met en suspension 0,2 mole d'o-nitrophénate de sodium dans 70 ml de glycol¹⁵⁾ et ajoute 0,095 mole du bromure de polyméthylène approprié. On porte la température en 1 h à 150–155°¹⁶⁾ et la maintient entre ces limites pendant 3–4 h. On refroidit ensuite sous agitation, ajoute 50–60 ml d'eau et abandonne quelques heures à la glacière. Le solide formé est alors filtré, lavé à grande eau et recristallisé (Tabl. 3).

Tableau 3. *o,o'-Polyméthylènedioxy-bis-(nitrobenzènes)* (V)

n	Formule brute	F. °C	Solvant recrist.	Rdt. ^{a)} %	Calculé %C	%H	Trouvé %C	%H
1	$C_{13}H_{10}O_6N_2$	130 ^{b)}	EtOH	84	–	–	–	–
2	$C_{14}H_{12}O_6N_2$	167,5–168 ^{c)}	EtOH	73	–	–	–	–
3	$C_{15}H_{14}O_6N_2$	112 –112,5	HCONMe ₂ + EtOH	81	56,60	4,43	56,83	4,29
4	$C_{16}H_{16}O_6N_2$	124 –124,5	EtOH	91	57,83	4,85	58,01	4,57
5	$C_{17}H_{18}O_6N_2$	83 – 83,5	EtOH	83	58,95	5,24	59,35	5,22
6	$C_{18}H_{20}O_6N_2$	92 – 92,5	EtOH	84	59,99	5,59	59,89	5,58
10	$C_{22}H_{28}O_6N_2$	76,5– 77	i-PrOH	64	63,44	6,78	63,16	6,69
a) Après une recristallisation. b) W. BAKER ⁵⁾ : F. 129°. c) A. WEDDIGE ⁶⁾ : F. 162–163°; E. WAGNER ⁷⁾ : F. 163°; A. COPE ⁸⁾ : F. 167–168°.								

4. *o,o'-Polyméthylènedioxy-dianilines* (VI). – On met en suspension 0,1 mole d'o,o'-polyméthylènedioxy-bis-(nitrobenzène) soigneusement purifié dans 120 ml d'éthanol absolu, ajoute 2–3 g de nickel de RANEY et hydrogène à la température ordinaire sous une pression de 3–4 atmosphères. La réduction terminée (7–10 h), on filtre et, dans un appareil de SOXHLET, épuise à l'éther la partie insoluble. On réunit ensuite l'extrait éthéré et le filtrat alcoolique, concentre à petit volume et essore; le rendement est presque quantitatif. Si le

¹⁴⁾ Nous utilisons un «Vibro-Mischer», AG. FÜR CHEMIE-APPARATEBAU, Männedorf-Zürich.

¹⁵⁾ Afin d'éviter tout risque d'explosion, on veillera à ce qu'il ne reste pas d'o-nitrophénate de sodium sec contre les parois du ballon.

¹⁶⁾ La température de réaction avec le dibromométhane et le dibromoéthane est au début respectivement de 100 et 130°; elle s'élève jusqu'à 150° en cours de réaction.

produit de départ n'est pas d'une pureté suffisante, il peut être nécessaire de distiller la diamine sous pression réduite pour obtenir un produit solide. Pour l'analyse, les diamines ont été recristallisées dans les solvants indiqués dans le Tabl. 4.

Tableau 4. *o,o'*-Polyméthylènedioxy-dianilines (VI)

n	Formule brute	F. °C	Solvant recrist.	Eb. °C/Torr	Calculé %N	Trouvé %N
1	C ₁₃ H ₁₄ O ₂ N ₂	80–81	EtOH	188–190/0,1	12,17	12,15
2	C ₁₄ H ₁₆ O ₂ N ₂	131–132 ^{a)}	EtOH	222–225/1,0	–	–
3	C ₁₅ H ₁₈ O ₂ N ₂	49–50	EtOH	215–216/0,01	10,84	10,92
4	C ₁₆ H ₂₀ O ₂ N ₂	108–110	EtOH	236/1,2	10,29	10,21
5	C ₁₇ H ₂₂ O ₂ N ₂	61–62	CH ₂ (OMe) ₂	221–223/0,3	9,78	10,07
6	C ₁₈ H ₂₄ O ₂ N ₂	115–116	n-BuOH	239–240/0,8	9,33	9,37
10	C ₂₂ H ₃₂ O ₂ N ₂	66–69	n-BuOH	249–250/0,2	7,86	7,84

a) A. WEDDIGE⁶⁾: F. 127–128°; E. WAGNER⁷⁾: F. 128°.

5. *o,o'*-Polyméthylènedioxy-diacténilides (VII). – On dissout 0,01 mole d'*o,o'*-polyméthylènedioxy-dianiline dans 25–30 ml d'éthanol absolu bouillant et ajoute 8 ml d'anhydride acétique. Le dérivé acétylé précipite déjà à chaud; on laisse refroidir, filtre et recristallise (Tabl. 5); les rendements sont généralement supérieurs à 90%.

Tableau 5. *o,o'*-Polyméthylènedioxy-diacténilides (VII)

n	Formule brute	F. °C	Solvant recrist.	Calculé		Trouvé	
				%C	%H	%C	%H
1	C ₁₇ H ₁₈ O ₄ N ₂	212,5–213	n-BuOH + EtOH	64,95	5,77	65,08	5,66
2	C ₁₈ H ₂₀ O ₄ N ₂	226 ^{a)}	AcOH dil.	–	–	–	–
3	C ₁₉ H ₂₂ O ₄ N ₂	193,5–194,5 ^{b)}	AcOH	–	–	–	–
4	C ₂₀ H ₂₄ O ₄ N ₂	171 –172	dioxanne	67,39	6,79	67,37	6,60
5	C ₂₁ H ₂₆ O ₄ N ₂	141 –142	EtOH	68,09	7,07	67,67	7,01
6	C ₂₂ H ₂₈ O ₄ N ₂	142,5–143	EtOH	68,72	7,34	68,79	7,00
10	C ₂₆ H ₃₆ O ₄ N ₂	102,5	dioxanne dil.	70,88	8,24	71,07	8,07

a) E. WAGNER⁷⁾: F. 226°.
b) W. A. JACOBS & M. HEIDELBERGER⁹⁾: F. 193,5–194,5°.

6. *o,o'*-Polyméthylènedioxy-bis-(benzylidène-anilines) (I). – On dissout 21,2 g (0,2 mole) de benzaldéhyde dans 50 ml d'éthanol absolu, chauffe à 60–70° au bain-marie et ajoute par petites portions 0,095 mole d'*o,o'*-polyméthylènedioxy-dianiline sous agitation. On chasse ensuite l'alcool au bain-marie et élimine l'excès de benzaldéhyde sous un vide de 1–2 Torr.

Les dianiles I sont des huiles jaune orange très visqueuses qui se solidifient entre –30 et –50° et distillent sous 0,05 Torr entre 280 et 350° en se décomposant partiellement.

7. *o,o'*-Polyméthylènedioxy-bis-(N-benzylanilines) (VIII). – On dissout dans une ampoule à hydrogénéer 2,12 g (0,02 mole) de benzaldéhyde dans 30 ml d'éthanol absolu, chauffe à 60–70° et ajoute par petites portions, en agitant, 0,0095 mole d'*o,o'*-polyméthylènedioxy-dianiline. On chauffe encore 10 min à 60–70°, ajoute env. 0,5 g de nickel de RANEY en suspension dans 10 ml d'éthanol absolu et hydrogène directement sous forte agitation à pression et température ordinaires. Lorsque l'hydrogénation est terminée (1–2 h), on chauffe à l'ébullition avec un peu de charbon animal, filtre, concentre et abandonne à la glacière. Le produit est généralement pur après 1 à 2 recristallisations (Tabl. 6).

Tableau 6. *o,o'*-Polyméthylènedioxy-bis-(*N*-benzylanilines) (VIII)

n	Formule brute	F. °C	Solvant recryst.	Rdt. ^{a)} %	Calculé		Trouvé	
					%C	%H	%C	%H
1	C ₂₇ H ₂₆ O ₂ N ₂	86 – 87	EtOH	87	79,00	6,38	79,30	6,31
2	C ₂₈ H ₂₈ O ₂ N ₂	98,5– 99,5	EtOH	81	79,21	6,65	78,85	6,65
3	C ₂₉ H ₃₀ O ₂ N ₂	67,5– 68,5	EtOH	89	79,42	6,89	79,33	6,81
4	C ₃₀ H ₃₂ O ₂ N ₂	95,5– 97	EtOH	81	79,61	7,13	79,80	7,07
5	C ₃₁ H ₃₄ O ₂ N ₂	68 – 68,5	CH ₂ (OMe) ₂ ^{b)}	56	79,79	7,34	80,03	7,54
6	C ₃₂ H ₃₆ O ₂ N ₂	106,5–108	n-BuOH	91	79,96	7,55	80,05	7,54
10	C ₃₆ H ₄₄ O ₂ N ₂	78,5– 80	n-BuOH	68	80,56	8,26	80,68	8,31

^{a)} Produit pur.
^{b)} Au bain-marie ne dépassant pas 40°; la cristallisation est très lente.

8. Cyclisation des *o,o'*-polyméthylènedioxy-bis-(benzylidène-anilines). – La réaction de cyclisation se fait dans un ballon de 3 l, à 4 cols, muni d'un agitateur du type «Vibro-Mischer» à joint en chloroprène, d'une ampoule à brome permettant d'ajouter du solvant en cours de réaction, d'un tube d'arrivée d'azote et, relié par un raccord à rodage sphérique, d'un dispositif de dilution analogue à celui décrit par N. J. LEONARD & R. C. Sentz¹⁷⁾. Avant son arrivée dans le ballon, l'azote passe d'abord dans un flacon laveur à acide sulfurique concentré, puis dans une tour remplie de soude caustique en pastilles et, finalement, à travers une colonne contenant du cuivre finement divisé et chauffé à env. 200–225°¹⁸⁾; l'absence d'oxygène est contrôlée par un détecteur à zinc et carmin d'indigo¹⁹⁾, qui peut être branché à volonté à l'entrée ou à la sortie de l'appareillage.

13,8 g (0,6 équiv.) de sodium fraîchement coupé sont pesés sous toluène anhydre et introduits dans le ballon à 4 cols dont l'air a été préalablement remplacé par de l'azote. On ajoute alors env. 1 l de toluène anhydre, chauffe presque à l'ébullition²⁰⁾ et émulsionne le sodium. Après refroidissement sous agitation énergique, on siphonne le toluène, lave 4 à 5 fois avec de l'éther anhydre et introduit finalement 2 l de ce solvant. On chauffe ensuite à reflux et fait passer un fort courant d'azote jusqu'à ce que la solution du détecteur d'oxygène ne donne plus de coloration verte. On diminue alors l'intensité du courant gazeux et introduit dans le réservoir du dispositif de dilution une solution de 0,03 mole d'*o,o'*-polyméthylènedioxy-bis-(benzylidène-aniline)²¹⁾ dans 800 ml d'éther anhydre; on règle le débit de façon que la totalité de la solution s'écoule en 40–60 h. Lorsque l'introduction du dianile est terminée, on laisse encore réagir 2–3 h, puis on ajoute goutte à goutte, toujours par le dispositif de dilution, 50 ml d'acide acétique glacial; le chauffage à reflux, l'agitation et le courant d'azote sont maintenus pendant toute cette opération, et on laisse réagir jusqu'à destruction complète du sodium métallique. On arrête alors le chauffage et introduit avec précaution 300 ml de soude caustique 1-n.

Après avoir séparé la solution éthérée, on ramène son volume à 300–350 ml et extrait les bases avec de l'acide chlorhydrique 2-n. Ce traitement a pour effet de faire précipiter les polymères jaune orange, résineux, qui peuvent être partiellement redissous dans l'éthanol; les solutions éthanoliques ainsi obtenues sont cependant peu stables et donnent déjà après quelques heures des produits de décomposition verts.

¹⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 1708 (1952).

¹⁸⁾ F. R. MEYER & G. RONGE, Angew. Chem. **52**, 637 (1939).

¹⁹⁾ R. FLATT & W. HESS, Helv. **21**, 528 (1938).

²⁰⁾ On évitera que le toluène ne distille dans le dispositif de dilution.

²¹⁾ Comme nous l'avons indiqué ci-dessus, les dianiles ne sont pas facilement purifiables. Après avoir fait réagir l'*o,o'*-polyméthylènedioxy-dianiline avec le benzaldéhyde, nous avons distillé le solvant et l'excès de benzaldéhyde et avons utilisé le résidu tel quel.

La solution chlorhydrique contenant les bases est alcalinisée par la soude caustique 2-n.²²⁾, extraite à l'éther, puis la solution étherée est séchée sur du sulfate de magnésium, et le solvant, évaporé. Ce traitement donne une huile dont on peut retirer, en principe, de l'o,o'-polyméthylènedioxy-bis-(N-benzylaniline) (VIII) et de l'o,o'-polyméthylènedioxy-dianiline (VI). Tandis que l'amine secondaire VIII s'obtient généralement par cristallisation fractionnée dans l'éthanol, l'amine primaire VI ne peut être isolée que sous forme de son dérivé acétylé (à l'exception du cas où $n = 6$, voir note 22). Les rendements en amines VI et VIII sont donnés dans le Tabl. 1.

Après l'extraction par l'acide chlorhydrique, la solution étherée contenant les composés cycliques II est séchée sur du sulfate de magnésium, filtrée, concentrée à env. 50 ml au bain-marie et, finalement, évaporée à sec sous l'action d'un courant d'azote. Le résidu cristallin est ensuite additionné d'un peu d'éthanol froid, essoré et recristallisé dans l'acétate d'éthyle; en général, une seule recristallisation suffit pour obtenir un produit pur. Rendements, voir Tabl. 1, F. et analyses, voir Tabl. 7; spectres UV., voir Fig. 1. Les composés cycliques II se présentent sous forme de cristaux incolores, insolubles dans l'éther de pétrole et la ligroïne; très peu solubles dans l'éther, l'acétone, le chloroforme et l'éthanol; peu solubles dans le benzène, le dioxanne, le diméthylformamide, la pyridine et l'acétate d'éthyle; assez solubles dans l'allylamine.

Tableau 7. Composés macrocycliques II

n	Formule brute	F. °C	P. M.		Microanalyses			
			Calculé	Trouvé ^{a)}		%C	%H	%N
2	$C_{28}H_{26}O_2N_2$	221 –222,5	422,50	421,3	Calc.	79,59	6,20	6,63
				435,7	Tr.	79,61	6,12	6,90
3	$C_{29}H_{28}O_2N_2$	199 –200	436,53	435,7 ^{b)}	Calc.	79,79	6,46	6,42
				404,8	Tr.	79,84	6,26	6,65
4	$C_{30}H_{30}O_2N_2$	187,5–188,5	450,56	462,6	Calc.	79,97	6,71	6,22
				451,2	Tr.	79,42	6,96	6,17
5	$C_{31}H_{32}O_2N_2$	181 –182	464,58	486,0	Calc.	80,14	6,94	6,03
				477,9	Tr.	80,25	7,11	5,87
6	$C_{32}H_{34}O_2N_2$	182 –183	478,61	481,2	Calc.	80,30	7,16	5,85
				464,6	Tr.	80,06	7,13	5,99

^{a)} Déterminé par la méthode de distillation isotherme de SIGNER-BARGER d'après E. P. CLARK, Ind. Eng. Chemistry, Analyt. Ed. **13**, 820 (1941). Solvant: allylamine; substance de référence: azobenzène; temp. du thermostat: 30°.

^{b)} Dans le benzène comme solvant; temp. du thermostat: 30°.

SUMMARY

Ethereal solutions of the dianils I, when added under conditions of high dilution to a suspension of sodium sand in ether, give macrocyclic compounds II ($n = 2-6$) besides variable amounts of primary amines VI, secondary amines VIII and resinous products.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université

²²⁾ Dans le cas de la réaction avec l'o,o'-hexaméthylènedioxy-bis-(benzylidène-aniline), l'alcalinisation de la solution chlorhydrique provoque la précipitation de l'o,o'-hexaméthylènedioxy-dianiline (VI, $n = 6$).