

ÉTUDES SUR LA DÉTECTION, LA CARACTÉRISATION ET LE DOSAGE
DES ALDÉHYDESII. DÉRIVÉS FORMÉS PAR RÉACTION AVEC LE BIS- (*p*-MÉTHOXY-
BENZYLAMINO)-1.2 ÉTHANE OU BIS-PHÉNYLAMINO-1.2 ÉTHANE

par

STIG VEIBEL ET INGER GRETE KROGH ANDERSEN

Laboratoire de Chimie Organique, Université technique du Danemark, Copenhague (Danemark)

BILLMAN, HO ET CASWELL¹ ont recommandé pour la caractérisation des aldéhydes leur condensation avec le bis- (*p*-méthoxybenzylamino)-1.2 éthane, par laquelle des bis- (*p*-méthoxybenzyl)-1.3 alcoyl(ou aryl)-2 imidazolidines sont formées. Ces dérivés ont l'avantage sur les dimédonates, qu'aucune anhydrisation ultérieure ne peut prendre place. De plus, les dérivés étant des amines tertiaires bivalentes, nous nous sommes proposés d'examiner si l'on peut déterminer leurs poids moléculaires par titrage de leurs solutions dans l'acide acétique cristallisable avec l'acide perchlorique 0.1*N* dans le même solvant, potentiométriquement ou visuellement (indicateur: violet cristallisé), malgré l'indication de BILLMAN, HO ET CASWELL, que les imidazolidines sont lentement hydrolysées par l'acide chlorhydrique à 10%.

Le Tableau I montre, que la détermination est en fait possible, une molécule de l'imidazolidine substituée exigeant deux (ou pour les imidazolidines pyridyl-substituées trois) molécules d'acide, mais l'exactitude de la détermination du poids moléculaire de l'aldéhyde n'est pas grande, car il faut retrancher 282.4 ($C_{18}H_{22}ON_2$) du poids moléculaire du dérivé ($C_{19}H_{23}O_2N_2R$) pour trouver le poids moléculaire de l'aldéhyde $RCHO$. Prévoyant la précision 1% pour le titrage, l'erreur numérique peut être 3 à peu près, ce qui, pour les aldéhydes inférieurs, signifie une erreur considérable.

Plus récemment, WANZLICK ET LÖCHEL² ont proposé la préparation des imidazolidines substituées pour caractériser les aldéhydes en les condensant avec le bis-phénylamino-1.2 éthane. Nous avons préparé les diphenyl-1.3 alcoyl(ou aryl)-2 imidazolidines de nos aldéhydes témoins³, et nous trouvons pour les aldéhydes examinés auparavant par WANZLICK ET LÖCHEL les points de fusion indiqués par eux. De plus, nous en indiquons quelques-uns non mentionnés par WANZLICK ET LÖCHEL.

Espérant que ces imidazolidines, des poids moléculaires desquelles il ne faut retrancher que 192.1 ($C_{15}H_{15}N_2R - C_{14}H_{14}N_2 + O$) pour arriver au poids moléculaire de l'aldéhyde, soient aussi bien titrables que les imidazolidines mentionnées plus haut, nous les avons dissoutes dans l'acide acétique cristallisable pour en faire le titrage avec l'acide perchlorique dans le même solvant.

TABLEAU
 BIS-(*p*-MÉTHOXYBENZYL)-

Aldéhyde	R	Point de fusion	
		Trouvé	Litt.
Formique (Paraforme)	H	29.5-30°	30°
Acétique	CH ₃	82-82.5°	76-77°
Isobutyrique	(CH ₃) ₂ CH	44.5-45°	huile
Triméthylacétique	(CH ₃) ₃ C	88.5-89°	—
Heptaldéhyde	C ₆ H ₁₃	huile	huile
Benzaldéhyde	C ₆ H ₅	96°	93°
<i>o</i> -Tolylaldéhyde	2-CH ₃ C ₆ H ₄	67-67.5°	—
Diméthyl-2.6 benzaldéhyde	2.6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	81°	—
Furfural	OC ₄ H ₃ -2	75.5-76°	76°
Thiénal-2	SC ₄ H ₃ -2	93-94°	—
Pyridylaldéhyde-2	NC ₅ H ₄ -2	—	—
Pyridylaldéhyde-3	NC ₅ H ₄ -3	121°	—
Pyridylaldéhyde-4	NC ₅ H ₄ -4	113.5°	—

* demandant 3 molécules d'acide perchlorique par molécule d'imidazolidine.

 TABLEAU
 DIPHÉNYL-1.3 ALCO

Aldéhyde	R	Point de fusion	
		Trouvé	Litt.
Formique (Paraforme)	H	125-126°	126°
Acétique	CH ₃	102-103°	102.5°
Isobutyrique	(CH ₃) ₂ CH	97-98°	—
Triméthylacétique	(CH ₃) ₃ C	— ²⁾	—
Heptaldéhyde	C ₆ H ₁₃	77-78°	79°
Benzaldéhyde	C ₆ H ₅	135-136°	137°
<i>o</i> -Tolylaldéhyde	2-CH ₃ C ₆ H ₄	126-127°	127.5°
Diméthyl-2.6 benzaldéhyde	2.6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	— ²⁾	—
Furfural	OC ₄ H ₃ -2	136°	137°
Thiénal-2	SC ₄ H ₃ -2	117-118°	—
Pyridylaldéhyde-2	NC ₅ H ₄ -2	173.5-174.5°	—
Pyridylaldéhyde-3	NC ₅ H ₄ -3	145-146°	—
Pyridylaldéhyde-4	NC ₅ H ₄ -4	149.5-150.5°	—

¹ Titrage impossible.

² Aucune imidazolidine ne se forme.

YL(OU ARYL)-2 IMIDAZOLIDINES

Calc.	E	Trouvé	C	H	N	S
56.2	157	—	—	—	—	—
63.2	164.7	—	—	—	—	—
77.2	176.1	calc.	74.54	8.53	7.90	—
		trouvé	75.35	8.71	7.61	—
84.2	184.7	calc.	74.96	8.75	7.60	—
		trouvé	75.25	8.54	7.52	—
—	—	—	—	—	—	—
194.2	195.1	—	—	—	—	—
201.2	200.3	calc.	77.58	7.51	6.96	—
		trouvé	77.50	7.51	6.86	—
207.3	212	calc.	77.84	7.74	6.73	—
		trouvé	77.80	7.86	6.61	—
189.2	188.0	—	—	—	—	—
197.3	196.9	calc.	70.02	6.64	7.00	8.02
		trouvé	70.10	6.77	7.19	8.21
—	—	—	—	—	—	—
129.8*	133.9	calc.	74.01	6.99	10.79	—
		trouvé	73.50	6.89	10.56	—
129.8*	134.7	calc.	74.01	6.99	10.79	—
		trouvé	74.05	7.15	10.46	—

U ARYL)-2 IMIDAZOLIDINES

Calc.	E	Trouvé	C	H	N	S
112.2	— ¹⁾	—	—	—	—	—
119.2	120.8	—	—	—	—	—
133.2	132.5	calc.	81.16	8.33	10.52	—
		trouvé	91.10	8.32	10.52	—
—	—	—	—	—	—	—
154.2	154.4	—	—	—	—	—
150.2	152.6	—	—	—	—	—
157.2	156.5	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
145.2	— ³⁾	—	—	—	—	—
153.2	— ³⁾	calc.	74.47	5.92	9.14	10.46
		trouvé	74.30	5.94	9.17	10.52
100.4 ⁴⁾	101.4	calc.	79.70	6.36	13.94	—
		trouvé	79.50	6.15	13.96	—
100.4 ⁴⁾	102.2	calc.	79.70	6.36	13.94	—
		trouvé	79.70	6.25	14.15	—
100.4 ⁴⁾	102.0	calc.	79.70	6.36	13.94	—
		trouvé	79.50	6.39	13.98	—

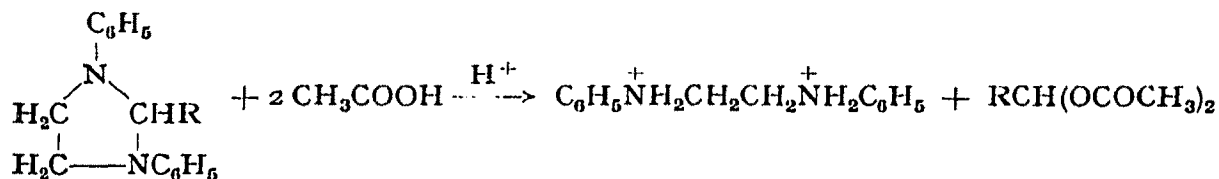
³ Titration impossible, le liquide prenant une couleur rouge foncé.⁴ Demandant 3 molécules d'acide perchlorique par molécule d'imidazolidine.

Pendant le titrage potentiométrique de ces imidazolidines nous avons fait quelques observations assez remarquables: le potentiel tarde à s'établir, de sorte qu'il faut attendre quelques minutes jusqu'à une heure après chaque addition d'acide perchlorique pour faire la lecture du potentiel. En même temps une substance cristalline se dépose, évidemment un perchlorate.

Un examen du précipité a montré, que c'est le perchlorate du bis-phénylamino-1.2 éthane, de sorte que l'imidazolidine a été décomposée en bis-phénylamino-1.2 éthane et aldéhyde, ce qui explique, que le potentiel ne s'établit pas instantanément. Toutefois, la décomposition est le plus souvent suffisamment rapide pour permettre le titrage visuel; seulement dans le cas du formaldéhyde nous avons trouvé une décomposition si lente de la diphenyl-1.3 imidazolidine, que le titrage est rendu impossible.

WANZLICK ET LÜCHEL indiquent, que les imidazolidines sont hydrolysées en les agitant pendant une demi-heure avec de l'acide chlorhydrique à 10%. Nos expériences montrent, que même des quantités minimales d'acide perchlorique suffisent pour provoquer la dissociation, le solvant étant l'acide acétique cristallisable. Le solvant ne provoque aucune dissociation, car d'une solution de la triphényl-1.2.3 imidazolidine dans l'acide acétique cristallisable on peut, après un repos de deux heures, retrouver la substance inaltérée après dilution par l'eau et neutralisation de l'acide acétique. Une solution analogue, à laquelle la quantité calculée d'acide perchlorique a été ajoutée, donne après un repos d'une demi-heure le bis-phénylamino-1.2 éthane avec un rendement à peu près quantitatif.

Le mélange réactionnel étant anhydre, la réaction doit être:



Le titrage des imidazolidines étant accompagné par la libération de l'aldéhyde ou de son diacétate, il va sans dire, que les dérivés des aldéhydes sensibles vis-à-vis de l'acide perchlorique (p. ex. le furfural, le thiénal-2) ne se laissent pas titrer, car ces aldéhydes forment sous l'influence de l'acide perchlorique des produits de décomposition fortement colorés.

Avec les bis-(*p*-méthoxybenzyl) imidazolidines nous n'avons pas trouvé cette difficulté en titrant les dérivés du furfural ou du thiénal-2.

Il semble donc que la stabilité de l'anneau imidazolidinique dépend des substituants présents, les substituants aromatiques diminuant la stabilité plus que les substituants de caractère aliphatique comme le radical *p*-méthoxybenzyl⁴.

Pour vérifier la stabilité relative des bis-(*p*-méthoxybenzyl) imidazolidines, nous avons répété l'expérience que nous venons de décrire, cette fois en prenant la bis-(*p*-méthoxybenzyl)-1.3 phényl-2 imidazolidine. Après addition de la quantité calculée d'acide perchlorique la solution fut abandonnée pendant une demi-heure et ensuite diluée par l'eau et neutralisée avec de l'hydroxyde de sodium. L'imidazolidine substituée fut trouvée avec un rendement à peu près quantitatif.

PARTIE EXPÉRIMENTALE*

Les bis-(*p*-méthoxybenzyl)-1.3 alcoyl (ou aryl)-2 imidazolidines furent préparés en suivant les indications de BILLMAN, HO ET CASWELL¹. Dans le Tableau I sont indiqués les points de fusion trouvés par nous et ceux indiqués dans la littérature, ainsi que les poids moléculaires calculés et trouvés par titrage avec l'acide perchlorique en dissolvant 0.0005 moles de l'imidazolidine dans 20-25 ml d'acide acétique cristallisable et en titrant la solution par une solution d'acide perchlorique 0.1N dans l'acide acétique cristallisable. De plus, nous indiquons l'analyse élémentaire pour les dérivés que nous n'avons pas trouvés dans la littérature.

Le Tableau II contient les données correspondantes pour les diphenyl-1.3 alcoyl(ou aryl)-2 imidazolidines.

L'exactitude de la détermination du point d'équivalence semble être inférieure à l'exactitude habituelle des méthodes acidimétriques, dû sans doute au fait que la „solvolyse” ne se produit qu'au fur et à mesure de l'addition de l'acide perchlorique. Pendant le titrage, l'indicateur vire du violet bleuâtre au jaune en passant par le bleu, puis le vert.

En préparant ces dérivés, nous avons suivi les indications de WANZLICK ET LÖCHEL².

Instabilité de la triphényl-1.2.3 imidazolidine. 0.6 g de triphényl-1.2.3 imidazolidine est dissous dans 40 ml d'acide acétique cristallisable. Après un repos de 2 heures, 25 g de glace sont ajoutés, et la solution est neutralisée par de l'hydroxyde de sodium 10N, précipitant une substance qui, après filtrage, est recristallisée dans l'éthanol. Rendement 0.5 g de point de fusion 135-136° C. C'est donc l'imidazolidine inaltérée qui est ainsi retrouvée, avec un rendement de 83 %.

0.6 g de triphényl-1.2.3 imidazolidine est dissous dans 25 ml d'acide acétique cristallisable, et 40.2 ml d'acide perchlorique 0.1N dans l'acide acétique cristallisable sont ajoutés, précipitant une substance, qui après un repos de 30 minutes est isolée par décantation du solvant. Le résidu est dissous dans l'eau. Par addition d'hydroxyde de sodium une substance précipite, qui est isolée par filtrage, lavée par de l'eau, recristallisée dans l'éthanol et séchée. Rendement 0.35 g de point de fusion 65-67° C. On a donc retrouvé le bis-phénylamino-1.2 éthane avec un rendement de 83 %.

Stabilité de la bis-(p-méthoxybenzyl)-1.3 phényl-2 imidazolidine. 0.8 g de bis-(*p*-méthoxybenzyl)-1.3 phényl-2 imidazolidine est dissous dans 30 ml d'acide acétique cristallisable, et 40.5 ml d'acide perchlorique 0.1N dans l'acide acétique cristallisable sont ajoutés. Après un repos de 30 minutes, 40-50 g de glace sont ajoutés, et la solution est neutralisée par l'hydroxyde de sodium 10N, précipitant une substance, qui est recueillie par filtrage, lavée par de l'eau et recristallisée dans l'éthanol. Rendement 0.65 g ou 80% avec point de fusion 96° C. L'imidazolidine substituée n'a donc pas été décomposée pendant le titrage.

Nous tenons à remercier LAURITS ANDERSENS FOND et OTTO MØNSTEDS FOND pour des subventions, qui ont permis à l'un de nous (I.G.K.A.) de prendre part à ces recherches.

RÉSUMÉ

La condensation d'une série sélectionnée d'aldéhydes avec le bis-(*p*-méthoxybenzylamino)-1.2 éthane et le bis-phénylamino-1.2 éthane a été examinée. Les indications de BILLMAN, HO ET CASWELL¹ et de WANZLICK ET LÖCHEL² ont été vérifiées, et quelques imidazolidines 1.2.3-trisubstituées nouvelles ont été préparées.

Les bis-(*p*-méthoxybenzyl)-1.3 alcoyl(ou aryl)-2 imidazolidines sont des bases suffisamment fortes pour permettre leur titrage avec l'acide perchlorique dans l'acide acétique cristallisable, exigeant deux ou, dans le cas des imidazolidines pyridyl-substituées, trois molécules d'acide perchlorique par molécule d'imidazolidine.

En essayant de titrer les diphenyl-1.3 alcoyl(ou aryl)-2 imidazolidines, on a constaté une „solvolyse” de l'imidazolidine en bis-phénylamino-1.2 éthane, précipitant en diperchlorate et diacétate de l'aldéhyde hydraté. La „solvolyse” n'étant pas instantanée, la précision du titrage n'est pas aussi grande que celle obtenue avec les dérivés proposés par BILLMAN, HO ET CASWELL.

SUMMARY

The condensation of a selected series of aldehydes with 1.2-bis-(*p*-methoxybenzylamino) ethane and with 1.2-bis-phenylamino ethane has been investigated. The results of BILLMAN, HO AND CASWELL¹ and of WANZLICK AND LÖCHEL² have been verified and some new 1.2.3-trisubstituted imidazolidines have been prepared.

* Points de fusion sur des thermomètres tronqués; microanalyses par M. P. HANSEN, Laboratoire de Chimie Organique, Université de Copenhague.

The 1.3-bis-(*p*-methoxybenzyl)-2-alkyl(or aryl) imidazolidines are sufficiently strong bases to be titrated with perchloric acid in glacial acetic acid solution as dibasic bases (or, for the derivatives of the pyridylaldehydes, as tribasic bases).

The 1.3-diphenyl-2-alkyl(or aryl)-imidazolidines are "solvolysed" under the influence of the perchloric acid into the 1.2-bis-phenylaminoethane and the diacetate of the aldehyde-hydrate. The "solvolysis" not being instantaneous, the precision of the titration is not as good as that obtained in titrating the derivatives recommended by BILLMAN, HO AND CASWELL.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kondensation einer ausgewählten Reihe von Aldehyden mit 1.2-Bis-(*p*-methoxybenzyl-amino)-äthan und mit 1.2-Bis-phenylamino-äthan wurde untersucht. Die Ergebnisse von BILLMAN, HO UND CASWELL¹ und von WANZLICK UND LÖCHEL² wurden bestätigt, und einige neue 1.2.3-trisubstituierte Imidazolidine beschrieben.

Die 1.3-Bis (*p*-methoxybenzyl)-2-alkyl(oder aryl)-imidazolidine sind genügend starke Basen um ihre Titration (als zweibasische oder für die Derivate der Pyridinaldehyde als dreibasische Basen) mit Perchlorsäure in Eisessig zu erlauben.

Die 1.3-Diphenyl-2-alkyl(oder aryl)-imidazolidine werden unter dem Einfluss der Perchlorsäure in Bis-phenylamino-äthan und Diacetat des Aldehydhydrates "solvolysiert". Da die "Solvolyse" nicht momentan ist, wird die Genauigkeit der Titration etwas geringer als diejenige der von BILLMAN, HO UND CASWELL vorgeschlagenen Derivate.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ J. H. BILLMAN, JU YU CHEN HO ET L. R. CASWELL, *J. Org. Chem.*, 17 (1952) 1375.
- ² H. W. WANZLICK ET W. LÖCHEL, *Ber.*, 86 (1953) 1463.
- ³ S. VEIBEL ET I. G. KROGH ANDERSEN, *Anal. Chim. Acta*, 14 (1956) 320.
- ⁴ G. LOB, *Rec. trav. chim.*, 55 (1936) 859.

Reçu le 30 décembre 1955