

233. Synthèse de quelques acides p,p'-polyméthylène-dibenzoïques

par R. Jaunin et T. Baer.

(14 X 57)

Au cours de nos recherches dans le domaine des composés macrocycliques, nous avons été amenés à préparer, comme produits de départ, des acides p,p'-polyméthylène-dibenzoïques ayant une chaîne d'au moins 6 groupes méthylène (I, $n \geq 6$). Or, parmi ces composés, seuls les acides hexa- et octaméthyléniques sont décrits dans la littérature: *J. von Braun* et coll.¹⁾²⁾ les ont obtenus en traitant les diphenylalcanes appropriés par le chlorure d'oxalyle en présence de chlorure d'aluminium anhydre, puis en hydrolysant le chlorure d'acide ainsi formé. Cette méthode, toutefois, ne nous a pas donné satisfaction, car la purification des produits obtenus est longue et malcommode.



Nous avons alors envisagé de préparer les diacides I par carbonatation des dérivés organo-magnésiens correspondants, mais nous n'avons pas réussi à faire réagir avec le magnésium le bis-(p-bromophényl)-1,6-hexane (II, $n = 6$) dans les conditions normales d'obtention des réactifs de *Grignard*; même des conditions plus énergiques, en particulier magnésium activé et température de réaction plus élevée, ne nous ont pas donné de meilleurs résultats.

En revanche, les dibromures II ont réagi avec le n-butyl-lithium pour donner les composés organo-lithiques correspondants, lesquels, sous l'action de l'anhydride carbonique, ont finalement fourni les diacides I. Cette méthode, inspirée de la préparation de l'acide diphenyldicarboxylique-4,4' décrite par *H. Gilman*³⁾, présente l'avantage de donner des produits presque purs avec de bons rendements. Nous avons ainsi préparé les acides hexa-, octa-, ennéa- et décaméthylène-dibenzoïques (I, $n = 6, 8, 9$ et 10) que nous avons caractérisés par leurs dianilides.

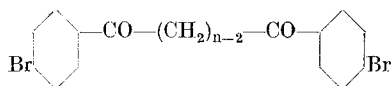
Les dibromures II étaient encore inconnus dans les cas où $n = 6, 8, 9$ et 10 . Pour les obtenir, nous avons d'abord préparé les ω, ω' -bis-(p-bromobenzoyl)-alcanes (III) correspondants en faisant agir, en présence de chlorure d'aluminium anhydre, le dichlorure d'un acide alcane- ω, ω' -dicarboxylique sur un fort excès de bromobenzène. Les

¹⁾ *J. von Braun, H. Deutsch & O. Koscielski*, Ber. deutsch. chem. Ges. **46**, 1520 (1913).

²⁾ *J. von Braun & H. Deutsch*, Ber. deutsch. chem. Ges. **45**, 2184 (1912).

³⁾ *H. Gilman, W. Langham & F. W. Moore*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2332 (1940).

dicétones III ont ensuite été réduites selon le procédé de *Huang-Minlon*⁴⁾ quelque peu modifié (voir Partie expérimentale).



III

L'acide p,p'-hexaméthylène-dibenzoïque (I, $n = 6$) préparé à partir du bis-(p-bromophényl)-1,6-hexane (II, $n = 6$) s'est révélé identique au produit obtenu d'après *J. von Braun* et coll.²⁾ par l'action du chlorure d'oxalyle sur le diphenyl-1,6-hexane. Or, ces auteurs ont prouvé que le diacide en question est bien un dérivé benzénique para-disubstitué, en le transformant par oxydation en acide téréphtalique. La constitution des diacides I préparés par notre méthode se trouve ainsi indirectement démontrée.

Partie expérimentale.

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

1. ω, ω' -Bis-(p-bromobenzoyl)-alcane (III). On met en suspension 137 g de chlorure d'aluminium anhydre dans 600 ml de bromobenzène sec, puis, en agitant énergiquement, introduit goutte à goutte 0,5 mole du dichlorure d'un acide alcane- ω, ω' -dicarboxylique⁵⁾ dissous dans 100 ml de bromobenzène sec. On règle le débit de façon à ne pas dépasser 40° à l'intérieur du ballon, et l'on maintient cette température, après l'addition du réactif, jusqu'à cessation du dégagement de gaz chlorhydrique. On verse alors sur un mélange de glace pilée et d'acide chlorhydrique concentré, décante et lave plusieurs fois à l'eau, à la soude caustique diluée et, finalement, de nouveau à l'eau. Après avoir éliminé l'excès de bromobenzène par entraînement à la vapeur, on filtre et lave successivement avec de petites quantités de méthanol et d'éther. On recristallise dans le diméthylformamide (Tabl. 1).

Tableau 1.
 ω, ω' -Bis-(p-bromobenzoyl)-alcane (III).

n	Formule brute	F.	Rdt ^{a)} %	Calculé		Trouvé	
				% C	% H	% C	% H
6	C ₁₈ H ₁₆ O ₂ Br ₂	172—173°	83	50,97	3,80	50,84	4,05
8	C ₂₀ H ₂₀ O ₂ Br ₂	151—151,5°	80	53,12	4,46	53,14	4,98
9	C ₂₁ H ₂₂ O ₂ Br ₂	131—131,5°	82	54,10	4,76	54,14	5,00
10	C ₂₂ H ₂₄ O ₂ Br ₂	145—146°	91	55,02	5,04	55,04	5,15
^{a)} Après une recristallisation.							

2. ω, ω' -Bis-(p-bromophényl)-alcane (II). On introduit dans un ballon de 100 ml en verre d'Iéna 0,02 mole d' ω, ω' -bis-(p-bromobenzoyl)-alcane, 60 ml d'éthanol absolu et 5 ml d'hydrate d'hydrazine à 98—100%, puis on chauffe à reflux jusqu'à dissolution complète (12—14 h). Après avoir distillé environ 40 ml d'éthanol, on ajoute 40 ml de

⁴⁾ *Huang-Minlon*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2487 (1946).

⁵⁾ Les chlorures d'acides ont été préparés par chauffage des diacides à 40—50° avec un fort excès de chlorure de thionyle jusqu'à fin du dégagement de gaz chlorhydrique. Après élimination de l'excès de chlorure de thionyle sous pression réduite, le produit brut a été immédiatement dissous dans le bromobenzène et utilisé tel quel.

diéthylène-glycol, 10 g de potasse caustique et 3 ml d'hydrate d'hydrazine, chauffe progressivement jusqu'à l'ébullition et fait bouillir 1 h à reflux. On équipe alors le ballon pour la distillation, en faisant plonger le thermomètre dans le liquide, et on distille jusqu'à ce que la température atteigne 200—220° au sein du liquide. Après refroidissement à environ 50°, on verse sur de la glace pilée, filtre et recristallise dans l'éthanol⁶⁾ (Tabl. 2).

Tableau 2.
ω, ω'-Bis-(p-bromophényl)-alcanes (II).

n	Formule brute	F.	Rdt. ^{a)} %	Calculé		Trouvé	
				% C	% H	% C	% H
6	C ₁₈ H ₂₀ Br ₂	64—64,5°	92	54,57	5,09	54,31	5,35
8	C ₂₀ H ₂₄ Br ₂	66—67°	95	56,62	5,70	56,82	5,93
9	C ₂₁ H ₂₆ Br ₂	31—31,5°	83	57,55	5,98	57,90	6,03
10	C ₂₂ H ₂₈ Br ₂	41—42°	89	58,42	6,24	58,11	6,27

a) Après une recristallisation.

3. *Acides p, p'-polyméthylène-dibenzoïques (I).* — *Appareillage (fig. 1):* La préparation du n-butyl-lithium se fait dans un ballon à 3 cols A muni d'un réfrigérant a, d'une ampoule à brome b et d'un agitateur du type «Vibro-Mischer» c. Du fond du ballon A part une tubulure qui permet de faire passer la solution de n-butyl-lithium à travers le dispositif de filtration B (verre fritté) avant de le recueillir dans le ballon C, où se font la réaction d'échange et la carbonatation. C est un ballon à sulfoner à 4 cols équipé de deux réfrigérants d et e ainsi que d'un agitateur rotatif f. Les robinets à 3 voies r₁, r₂, r₃, r₄, r₅ et r₆ permettent de faire circuler de l'azote à volonté dans les différentes parties de l'appareil. L'azote commercial utilisé est purifié par barbotage dans une solution de *Fieser* modifiée selon *L. J. Brady*⁷⁾, puis séché par passage dans deux flacons-laveurs contenant de l'acide sulfurique concentré et, finalement, dans une tour remplie de potasse caustique. L'introduction de l'azote se fait en E et la sortie en S.

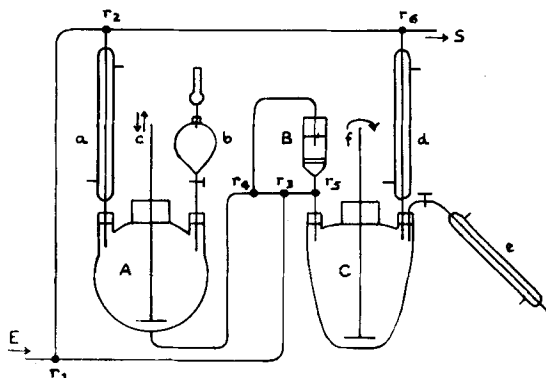


Fig. 1

Mode opératoire: On introduit dans le ballon C 0,01 mole d'*ω, ω'*-bis (p-bromophényl)-alcanes et 100 ml d'éther de pétrole Eb. 40—65° séché sur du sodium, puis on remplace l'air contenu dans le ballon par de l'azote.

⁶⁾ Dans les cas où n = 9 et n = 10, on a dissous le produit brut dans la quantité minimum d'éthanol chaud, laissé refroidir, ajouté de l'éther jusqu'à dissolution de l'huile formée et, finalement, provoqué la cristallisation en faisant barboter de l'air dans la solution.

⁷⁾ *L. J. Brady*, *Anal. Chemistry* **20**, 1033 (1948).

Après avoir introduit dans le ballon A 50 ml d'éther de pétrole sec et 0,7 g (0,1 équiv.) de fil de lithium coupé en petits morceaux, on fait barboter de l'azote par le fond du ballon de façon à chasser tout l'air contenu dans l'appareil; on chauffe alors à reflux et ajoute goutte à goutte par b une solution de 4 g (0,43 mole) de chlorure de n-butyle dans 50 ml d'éther de pétrole. On prolonge le reflux et le barbotage d'azote durant 2 h après la fin de l'introduction du réactif, puis on chasse la solution de n-butyl-lithium à travers le filtre B dans le ballon C. Après avoir agité le mélange ainsi obtenu durant 30 min à la température ordinaire, on chauffe progressivement jusqu'à l'ébullition, fait bouillir à reflux 15 min et distille le solvant par e jusqu'à l'obtention d'une bouillie épaisse. On refroidit ensuite par un mélange de neige carbonique et d'acétone et introduit dans le ballon, tout en agitant énergiquement, un excès de neige carbonique pulvérisée. Finalement, on ajoute encore 100 ml d'éther éthylique, laisse réchauffer à la température ambiante, acidifie par de l'acide chlorhydrique à 20%, filtre et recristallise dans l'acide acétique glacial (Tabl. 3).

Tableau 3.
Acides p, p'-polyméthylène-dibenzoïques (I).

n	Formule brute	F.	Rdt. a)	Calculé		Trouvé	
			%	% C	% H	% C	% H
6	C ₂₀ H ₂₂ O ₄	301—302° b)	88	—	—	—	—
8	C ₂₂ H ₂₆ O ₄	253—254° c)	67	—	—	—	—
9	C ₂₃ H ₂₈ O ₄	226—228°	85	74,97	7,66	74,76	7,86
10	C ₂₄ H ₃₀ O ₄	266—268°	78	75,36	7,91	74,98	7,91
a) Après une recristallisation.							
b) J. von Braun et coll. ¹⁾ : F. 303—304°.							
c) J. von Braun et coll. ²⁾ : F. 245—250°.							

4. *Dianilides des acides p, p'-polyméthylène-dibenzoïques.* On chauffe à reflux 0,02 mole d'acide p, p'-polyméthylène-dibenzoïque avec un fort excès de chlorure de thionyle jusqu'à cessation du dégagement de gaz chlorhydrique, puis on élimine l'excès de chlorure de thionyle sous pression réduite. Le résidu solide est repris par 30 ml de pyridine, et on ajoute à cette solution 4,65 g (0,05 mole) d'aniline dissous dans 10 ml de pyridine. On chauffe légèrement jusqu'à l'apparition d'un précipité, puis, après un repos de 30 min, on verse le produit de la réaction sur un mélange de glace et d'acide chlorhydrique, filtre et recristallise dans le diméthylformamide (Tabl. 4).

Tableau 4.
Dianilides des acides p, p'-polyméthylène-dibenzoïques.

n	Formule brute	F.	Rdt. a)	Calculé	
			%	% N	Trouvé % N
6	C ₃₂ H ₃₂ O ₂ N ₂	248—248,5°	90	5,88	6,16
8	C ₃₄ H ₃₆ O ₂ N ₂	244—244,5°	97	5,55	5,74
9	C ₃₅ H ₃₈ O ₂ N ₂	196—197°	48	5,40	5,53
10	C ₃₆ H ₄₀ O ₂ N ₂	219—219,5°	78	5,26	5,49
a) Après une recristallisation.					

SUMMARY.

p, p'-Polymethylene-dibenzoic acids (I, n = 6, 8, 9, 10) have been prepared by carbonation of the appropriate organo-lithium compounds.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.