

1° En solution aqueuse: paillettes jaunes fusibles à 70°.

0,1247 gr. subst. ont donné 0,1202 gr. AgBr

Calculé pour $C_8H_6NO_2Br$ Br 35,08 0/0

Trouvé „ 35,28 0/0

2° En solution alcoolique: une huile jaune, incristallisable.

Les deux corps donnent par l'action du brome en solution chloroformique le même dérivé tribromé, point de fusion 80°.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

De l'influence du poids des radicaux sur l'isomérisation des composés éthyléniques

par

S. Reich † et Renée Couchet.

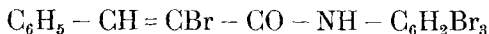
(26. I. 20.)

Nous avons voulu rechercher si, dans un composé éthylénique de la formule générale

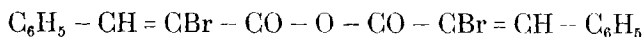


le poids des radicaux R et R' a une influence sur la stabilité respective des deux modifications stéréo-isomériques sous lesquelles ce composé se présente.

Nous avons, dans ce but, préparé les deux modifications des composés suivants:



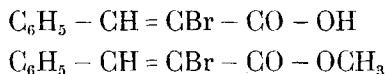
Tribromanilide des acides α -bromocinnamiques,



Anhydrides bromocinnamiques,

et nous les avons comparés, sous le rapport de leur stabilité, avec

les deux modifications des acides bromocinnamiques eux-mêmes, ou de leurs éthers méthyliques:

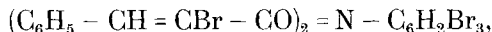


Tribromanilide de l'acide allo- α -bromocinnamique.

20 gr. d'acide allo- α -bromocinnamique (point de fusion 120°) sont dissous dans de l'éther sec et additionnés de 1,8 gr. de pentachlorure de phosphore. On chauffe au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement de gaz chlorhydrique (40 minutes), puis on agite la solution étherée avec de l'eau glacée, on la sèche sur du chlorure de calcium, et on chasse l'éther par distillation. Le résidu huileux, qui constitue le chlorure allo- α -bromocinnamique, est redissous dans du benzène sec, et chauffé au bain-marie, pendant 5 heures, avec 3 gr. de tribromaniline. L'anilide se dépose par refroidissement en cristaux; on la purifie par recristallisation dans le benzène. Point de fusion 193°.

0,1368 gr. subst. ont donné	0,1729 gr. CO ₂	et	0,0256 gr. H ₂ O
0,1009 gr. subst. ont donné	0,1396 gr AgBr		
Calculé pour C ₁₅ H ₉ NOBr ₄	C 33,39	H 1,67	Br 59,36 %
Trouvé	" 33,43	" 2,04	" 58,83 %

Dans cette préparation, il nous est arrivé plusieurs fois d'obtenir un produit accessoire, fusible à 150°. Son analyse montre qu'il s'est formé par condensation d'une molécule de tribromaniline avec 2 molécules d'acide bromocinnamique, et que sa formule est



0,1072 gr. subst. ont donné	0,1505 gr. CO ₂	et	0,0179 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₂₄ H ₁₄ NO ₂ Br ₅	C 38,47	H 1,87 %	
Trouvé	" 38,31	" 1,77 %	

Tribromanilide de l'acide α -bromocinnamique stable.

Nous l'avons préparée à partir de l'acide α -bromocinnamique stable (point de fusion 131°), de la même manière que son stéréoisomère, à cette différence près cependant, que la condensation du chlorure avec la tribromaniline a dû être effectuée dans le

toluène bouillant; dans le benzène bouillant elle reste incomplète.

La tribromanilide stable forme, après cristallisation dans l'alcool, des cristaux fusibles à 150°.

0,0944 gr. subst. ont donné 0,1329 gr AgBr

Calculé pour $C_{15}H_9NOBr_4$ Br 59,36 %

Trouvé „ 59,91 %

Isomérisation.

1° *Par la lumière.* La solution benzénique de l'anilide *allo* a été exposée, pendant cinq fois douze heures, à la lumière du jour. Après évaporation du benzène, et recristallisation du résidu dans l'alcool, nous avons obtenu de petites aiguilles blanches, fusibles à 150°, et identiques à l'anilide stable.

2° *Par le brome.* Nous avons dissous l'anilide *allo* dans du chloroforme, ajouté quelques gouttes de brome, évaporé le chloroforme au bout d'une demi-heure, et fait recristalliser le résidu dans l'alcool. Nous avons obtenu les mêmes aiguilles fusibles à 150°.

Il y a donc eu isomérisation dans les deux cas. On sait que l'acide *allo-α*-bromocinnamique et son éther méthylique sont convertis de la même manière, par la lumière ou par le brome, dans les modifications stables. Le remplacement, dans leur molécule, de l'hydrogène carboxylique ou du méthyle par le radical beaucoup plus lourd $NH - C_6H_2Br_3$, n'empêche donc aucunement cette isomérisation.

Anhydride allo-α-bromocinnamique.

Il a été obtenu par *Michael*¹⁾ comme produit accessoire de l'action de l'anhydride acétique sur un acide phénylpropiolique contenant un peu d'acide bromocinnamique. Nous l'avons préparé en chauffant pendant 6 heures à l'ébullition 5 gr. d'acide *allo-α*-bromocinnamique (point de fusion 120°) avec 5 fois son poids d'anhydride acétique fraîchement distillé. On chasse l'excès de ce dernier par distillation dans le vide; il reste une huile, qui se solidifie entièrement dans l'espace de 15 jours. Après plu-

¹⁾ Am. Soc. **20**, 91 (1898).

sieurs recristallisations dans le benzène, l'anhydride forme de petites paillettes qui fondent à 72° (*Michael* 72—74°).

Dans la préparation de ce corps, il est indispensable d'employer de l'anhydride acétique très pur. Si l'on fait usage de celui du commerce, il y a isomérisation, et l'on n'obtient que le composé suivant.

Anhydride α-bromocinnamique stable.

Il n'a pas été préparé jusqu'ici; nous l'avons obtenu à partir de l'acide bromocinnamique stable (point de fusion 131°) en procédant exactement comme pour son stéréo-isomère. Il se solidifie plus rapidement (en 2—3 jours) et forme, après cristallisation dans la ligroïne, de petites aiguilles fusibles à 100°.

0,1398 gr. subst. ont donné 0,2518 gr CO₂ et 0,0422 gr H₂O

0,1251 gr. subst. ont donné 0,1052 gr AgBr

Calculé pour C₁₃H₁₂O₃Br₂ C 49,42 H 3,34 Br 36,70 %

Trouvé „ 49,54 „ 2,75 „ 35,79 %

Isomérisation.

1° *Par la lumière.* Une solution de 1 gr. de l'anhydride *allo* dans le benzène sec, a été exposée pendant deux semaines, en tube scellé, à la lumière du jour. Après évaporation du benzène et cristallisation du résidu dans la ligroïne, nous avons obtenu des aiguilles fusibles à 99°, et identiques à l'anhydride stable. Il y a donc eu isomérisation.

2° *Par le brome.* L'anhydride *allo* a été dissous dans du chloroforme, et la solution additionnée de quelques gouttes de brome. Après évaporation et cristallisation dans la ligroïne, nous avons retrouvé l'anhydride primitif, fondant à 72°. Il n'y a donc pas eu isomérisation par le brome; résultat contradictoire aux précédents, mais qui doit être attribué, croyons-nous, au fait que le brome n'a pu, dans ce cas, se fixer à la double liaison, plutôt qu'à une influence exercée par le poids du radical introduit dans le carboxyle de l'acide bromocinnamique.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.