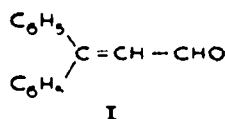


APPLICATION DE LA DIPHÉNYL-ACROLÉINE À L'ANALYSE FONCTIONNELLE

MAURICE PESEZ ET JAROSLAV BARTOS

Services Scientifiques Roussel-Uclaf, Paris (France)

C'est souvent par le jeu de structures conjuguées que l'on interprète le mécanisme de nombreuses réactions colorées. La formation de cycles insaturés ou de structures quinoniques en sont des exemples classiques, de même que l'entrée en conjugaison de systèmes insaturés préexistants. A cet égard, la diphenyl-acroléine, I, non encore utilisée en analyse, laisse prévoir, par sa structure, l'obtention facile de dérivés colorés.

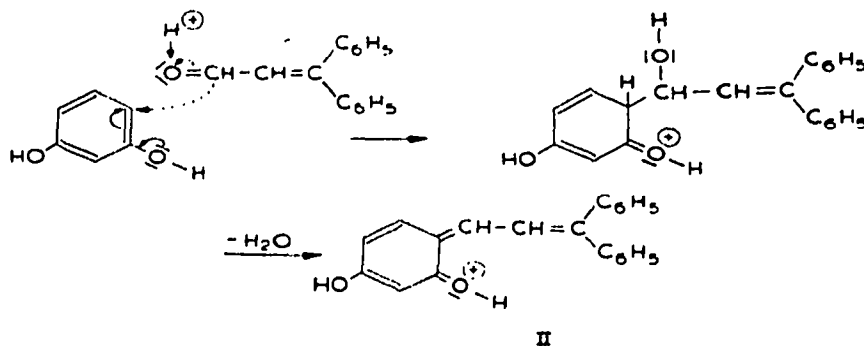


Nous décrivons ici sommairement plusieurs condensations intéressant l'analyse organique fonctionnelle.

(1) En milieu alcoolique fortement acide, la diphenyl-acroléine développe à froid, avec les composés ayant au moins *deux hydroxyles phénoliques en méta*, une coloration rouge.

A 2 ml de solution méthanolique d'un *m*-diphénol, on ajoute 2 ml de solution à 1 % de diphenyl-acroléine dans le méthanol et 1 ml d'acide chlorhydrique concentré. Après 20 min à température ordinaire, le maximum d'absorption est situé à 4850 Å (résorcinol, phloroglucinol, orcinol) ou 5000 Å (naphtorésorcinol, pyrogallol).

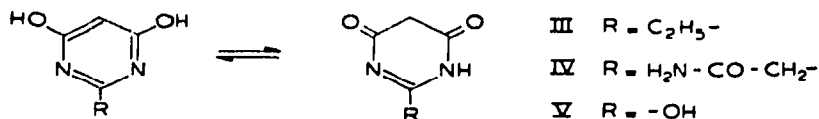
La vitesse d'apparition de la coloration varie avec le solvant. Le méthanol permet d'obtenir une sensibilité de 1 µg, que l'on n'atteint pas en éthanol. L'addition d'eau fait disparaître la coloration. Enfin, cette réaction liée à la position *méta* des deux hydroxyles permet d'effectuer des dosages. La loi de Beer est satisfaite au maximum d'absorption pour des prises d'essai généralement comprises entre 2 et 10 µg.



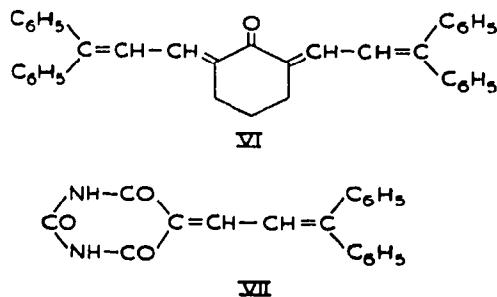
Le mécanisme de la réaction n'a pu, jusqu'à présent, être établi, le colorant n'ayant pas été isolé à l'état pur. Par analogie avec les autres condensations décrites ici et en raison de la sélectivité de la réaction, nous croyons cependant pouvoir suggérer une attaque électrophile du *m*-diphénol par la diphényl-acroléine qui aboutit à une structure *o*-quinonique, II.

Cette hypothèse est en accord avec le fait que l'acide résorcinol 4,6-disulfonique ne développe aucune coloration, et que cette coloration est, par contre, observée avec le *m*-diméthylamino phénol.

(2) Dans les mêmes conditions que précédemment, les méthylènes en α du carbonyle des cyclanones sont également réactifs. Les colorations sont jaune à jaune-vert avec les cyclopentanone et cyclohexanone. La cyclohexane 1,3-dione et son dérivé 5,5-diméthylé ou dimédone réagissent toutefois assez peu. Les 4,6-dihydroxy pyrimidines fournissent, par contre, des colorations rouges ou orangées. La sensibilité atteint le μg avec la 2-éthyl-4,6-dihydroxy pyrimidine, III*, la 2-carbamylméthyl-4,6-dihydroxy pyrimidine, IV, et l'acide barbiturique, V.



Les dérivés formés à partir de la cyclohexanone et de l'acide barbiturique ont été isolés. Nous leur avons attribué les structures VI et VII :

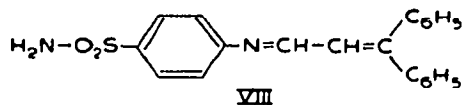


La réaction n'est pas fournie par les méthylènes activés rencontrés en série aliphatique: malonate et cyanacétate d'éthyle, acétylacétone et acétylacétate d'éthyle. Par contre, l'indole non carbonylé, mais existant sous une forme méthylénique en β de l'azote développe une coloration rouge.

(3) Les amines aromatiques primaires offrent, par action de la diphényl-acroléine en milieu acide, des colorations jaune orangé qui ne sont pas fournies par les amines aliphatiques ou aromatiques substituées. Au maximum d'absorption, vers 4000 Å, la loi de Beer est satisfaite pour des prises d'essai inférieures à 20 μg .

* Ce composé a été préparé selon HULL¹ et BROWN² par action du propionate de méthyle sur le diamide malonique.

Il s'agit là d'une formation de bases de Schiff. Nous avons isolé une de ces bases, VIII, à partir du *p*-amino benzènesulfonamide, en raison de la faible solubilité de son chlorhydrate.



PARTIE EXPÉRIMENTALE

(avec Mlle G. CLÉMENT)

2,6-Bis-diphénylallylidène cyclohexanone, VI.

On ajoute 1 ml d'acide chlorhydrique concentré à 0.5 g de cyclohexanone et 1.0 g de diphényl-acroléine en solution dans 7 ml de méthanol puis abandonne pendant 3 jours à température ordinaire. Le cristallisé jaune-vert obtenu est isolé puis lavé au méthanol et à l'éther (0.7 g). F.inst.: 207°.

<i>Analyse</i> : $C_{30}H_{30}O = 478.6$					
Calculé:	C	90.3	H	6.3	O 3.3
Trouvé:		90.1		6.5	3.8

Diphénylallylidène malonylurée, VII.

Dans 35 ml de méthanol, on dissout 0.5 g d'acide barbiturique et 0.82 g de diphényl-acroléine, puis ajoute 5 ml d'acide chlorhydrique concentré. Après amorçage et quelques heures de repos, on essore, lave au méthanol et à l'éther (1.0 g). F.inst.: 330° (déc.).

Analyse:	$C_{19}H_{14}O_3N_2 = 318.3$							
Calculé:	C	71.7	H	4.4	O	15.1	N	8.8
Trouvé:		71.7		4.4		15.3		8.8

p-(Diphénylallylidène-amino) benzènesulfonamide, VIII.

À la solution de 0.5 g de *p*-amino benzènesulfonamide et 0.6 g de diphényl-acroléine dans 15 ml de méthanol, on ajoute 2 ml d'acide chlorhydrique concentré. Après 2 heures au repos, on essore, lave au méthanol et à l'éther (0.9 g). F.inst.: 230-235°.

<i>Analyse:</i>	$C_{21}H_{18}O_2N_2S \cdot HCl = 398.9$							
Calculé:	C	63.2	H	4.8	O	8.0	S	8.0
Trouvé:		63.3		4.7		7.9		7.7

RÉSUMÉ

En milieu alcoolique fortement acide, la diphényl-acroléine développe, à froid, avec les *m*-diphénols une coloration rouge. Cette réaction, qui permet d'effectuer des dosages, offre une sensibilité de 1 μ g. Dans les mêmes conditions, on obtient des colorations jaunes avec les méthylènes situés en α d'un carbonyle ou avec les groupes aminés aromatiques primaires. Plusieurs produits de condensation ont pu être isolés.

SUMMARY

In highly acid alcoholic medium, diphenyl-acrolein develops a red colour with *m*-diphenols, in the cold. This reaction, which makes it possible to carry out determinations, has a sensitivity of one μ g. Under the same conditions, yellow colouring is obtained with methylenes in the α position of a carboxyl or with primary aromatic amino groups. Various condensation products have been isolated.

ZUSAMMENFASSUNG

Diphenyl-acrolein gibt mit *m*-Diphenolen in stark saurer, alkoholischen Lösung in der Kälte eine rote Färbung. Empfindlichkeit der Reaktion: 1 μ g. Methylengruppen, in α Stellung zu einer Carbonylgruppe oder primäre aromatische Aminogruppen geben unter den gleichen Bedingungen eine gelbe Färbung. Einige der Kondensationsprodukte konnten isoliert werden.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ R. HULL, *J. Chem. Soc.*, (1951) 2214.
- ² D. J. BROWN, *J. Chem. Soc.*, (1956) 2312.

Reçu le 23 mai 1958