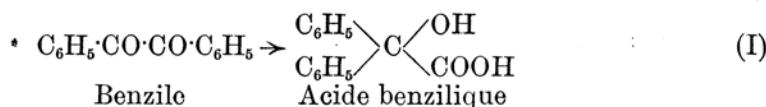


**ACTION DU NITROMÉTHANE ET DE SES HOMOLOGUES  
SUR LE BENZILE.<sup>(1)</sup>**

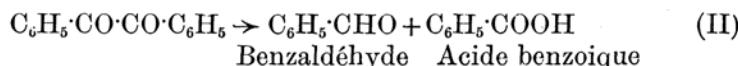
Par Itizo KASIWAGI.

Leçu le 15 avril 1927. Publié le 28 juillet 1927.

Les composés basiques des métals alcalins jouent un rôle très important en chimie organique, et on se rend compte de la diversité des réactions, en étudiant leur action sur le benzile. Avec les alcalis, le benzile agit de deux façons. L'une est la réaction connue sous le nom de transformation benzilique sous l'action des alcalis caustiques, des alcoolates, de l'amidure de sodium<sup>(2)</sup> etc., et qu'on peut formuler comme ci-dessous :



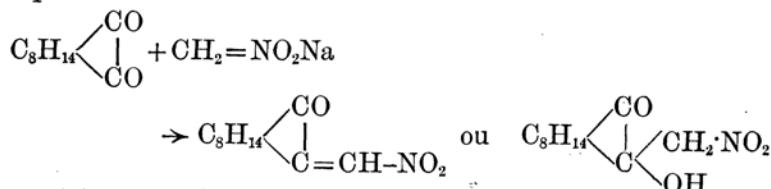
la réaction ne comporte que l'addition d'une molécule d'eau au benzile sous l'influence de l'alcali. L'autre est la scission du benzile entre les deux carbonyles sous l'action, p. e. du cyanure de potassium<sup>(3)</sup> ou du cyanure d'hydrogène en milieu alcoolique,<sup>(4)</sup> et on peut indiquer la réaction comme suit :



Cette réaction est aussi l'addition d'une molécule d'eau au benzile, en donnant la benzaldéhyde et l'acide benzoïque (ou le benzoate selon la condition expérimentale), et elle a été moins étudiée.

En outre, la benzaldéhyde se condense facilement avec les autres composés sous les alcalis, mais la condensation est naturellement une réaction fonctionnelle des groupes carbonyles.

L'action du ditrométhane et de ses homologues sodés est un peu plus compliquée que les réactions précédentes. Ces corps sodés se seraient comportés avec le benzile en milieu alcoolique à la façon similaire comme avec la camphoquinone sodée :<sup>(5)</sup>



(1) L'extrait de ce mémoire: voir *Comptes rendus de l'académie des sciences*, 184 (1927), 37.

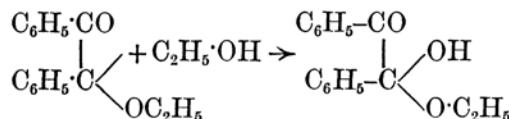
(2) Ce journal, 1 (1926), 66.-A. Haller, Conférence, *Bull. soc. chim.*, [4], 31 (1922), 1141.

(3) Jourdan, *Ber. J.*, 16 (1883), 659.

(4) Michael et Palmer, *Am. Chem. J.*, 7 (1885-1886), 191.

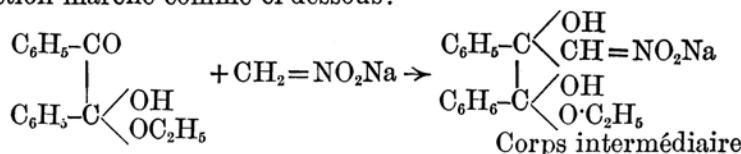
(5) Foster et Withers, *J. Chem. Soc.*, 101 (1912), 1331 & 1332.

Le nitrométhane sodé à froid et le nitréthane à chaud n'ont jamais donné la condensation analogue avec le benzile, et, au contraire, ils agissent suivant la formule II. La première phase de la réaction semble l'addition d'une molécule d'alcool sous l'action des corps nitrés sodés :

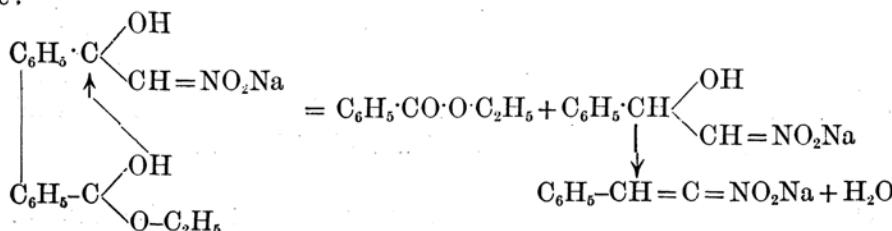


La deuxième paraît intéresser l'autre groupe carbonyle du benzile par addition d'une molécule des corps sodés, qui réagissent sur lui dépendamment de leur nature chimique.

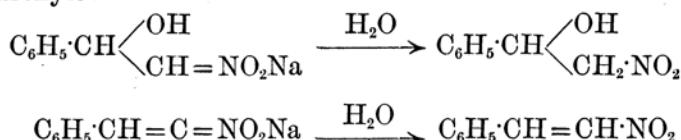
Le nitrométhane semble posséder une affinité si grande pour le sodium, que la réaction marche comme ci-dessous :



Bien que ce corps intermédiaire soit imaginaire, il subit aussitôt un dédoublement comme l'indique l'équation suivante par migration de l'atome d'hydrogène du groupe hydroxylé attaché au carbone auquel le groupe éthoxylé est lié :

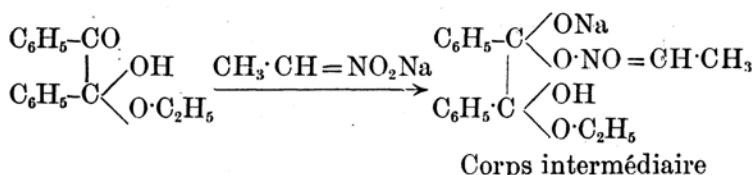


En vérité, nous avons obtenu comme produits finals de réaction d'un côté du benzoate d'éthyle en solution alcoolique, et de l'autre le dépôt d'une poudre contenant de l'azote et du sodium (les dosage de celui-ci ont donné toujours les valeurs entre  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}=\text{NO}_2\text{Na}$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{C}=\text{NO}_2\text{Na}$ ). Cette poudre sodée, dissoute dans de l'eau, et décomposée par un acide minéral étendu, a donné naissance au nitro- $\omega$ -styrol à côté de son dérivé hydroxylé :

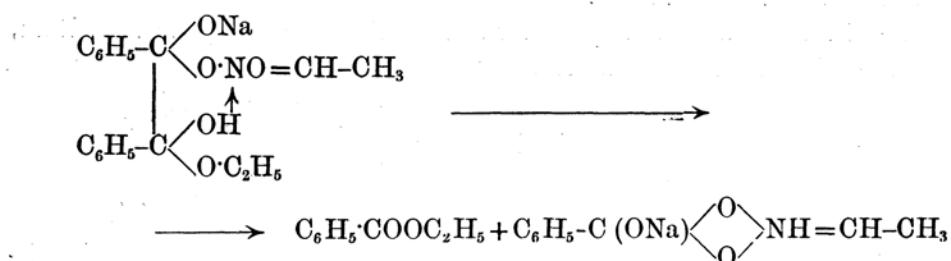


Quant au nitréthane, son affinité pour le sodium paraît être moins grande en sorte que son addition a lieu différemment de son homologue

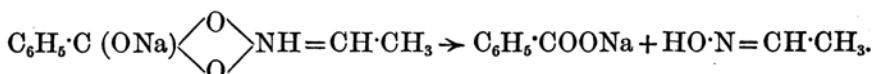
inférieur. Par l'addition le nitréthane serait lié au benzile par l'un des atomes d'oxygène du groupe nitré :



Similairement on trouve du benzoate d'éthyle dans la solution alcoolique, et, par consequent, la réaction a dû être complété jusqu'au point du dédoublement de ce produit intermédiaire en benzoate d'éthyle et un corps sodé :



Le dernier corps sodé, intermédiaire, avait probablement la constitution ci-dessus, car il a donné avec un acide minéral de l'acide benzoïque, et son eau-mère donnait une série de réactions : elle réduit le nitrate d'argent ammonical ; elle forme avec l'iode l'iodoforme à froid, dont l'odeur est remplacée à chaud par une odeur désagréable ; elle sent l'acétate d'éthyle quand on l'oxyde avec de l'eau oxygénée et qu'on chauffe avec de l'alcool, etc. Il semble qu'elle contienne de l'acétaldéhyde (ou bien de l'acéaldoxime),



Plus haut nous avons étudié les réactions du nitrométhane et du nitréthane sodés sur le benzile, et il est certainement remarquable que le dédoublement cité a lieu dans tous cas *par la migration d'atome d'hydrogène* (marqué par ↑ dans les formules ci-dessus).

De plus la même réaction n'a pas eu lieu au moyen de l'amidure de sodium dans un dissolvant inerte (comme dans le benzène) ni à froid ni à chaud, mais il se produit généralement la transformation benzilique. On peut maintenant tirer la conclusion que l'addition de l'alcool et la scission du benzile soient catalysées par le nitrométhane et le nitréthane sodés.

### Partie expérimentale.

**I. Le nitrométhane sur le benzile.** Dans 50 c.c. d'alcool absolu on dissout 1.1 gr. de sodium métallique, et on ajoute à froid 3.1 gr. de nitromé-

thane (dissout dans de l'alcool), qui est sodé tout de suite, en déposant une masse blanche. Celle-ci est refroidie au moyen de l'eau glacée. Puis on met 10 gr. de benzile (dissout en 50 c.c. d'alcool à chaud), et l'on secoue vigoureusement. La réaction a lieu avec dégagement de chaleur, et les réactifs se dissolvent presque entièrement. Après quelques minutes la solution commence à se troubler, en déposant une poudre sodée blanche, que l'on laisse dans une glacière pendant la nuit. On filtre le produit de réaction rapidement à la trompe à eau. On a traité séparément les deux portions ainsi obtenues :— le résidu et le filtrat.

*Traitemennt du filtrat* :—Du filtrat on chasse l'alcool autant que possible par la distillation, et on met de l'éther pour faire déposer le corps sodé qui a été dissout dans l'alcool et dans le produit liquide. On filtre de nouveau à la trompe à eau. Ce corps sodé est dissout dans de l'eau glacée et acidifié, en donnant une substance cristallisée, fusible à 110° environ. Elle fond après recristallisation dans l'eau chaude, à 119–120°, et se trouve être l'acide benzoïque par le point de fusion de son mélange avec l'acide pur. La quantité de cette portion d'acide obtenu n'a été que 0.1–0.2 gr.

Après avoir chassé le dissolvant on distille le filtrat éthéré sous pression réduite, et l'on obtient une huile incolore bouillante à 100–103° sous 19 mm. Le rendement en huile est 5 gr. Cette huile a une odeur caractéristique et elle bout à 211° sous la pression ordinaire (corrigé), et elle ne contient pas d'azote.

Analyse. Trouvé :

C=72.04, H=6.67. Calc. pour  $C_9H_{11}O_2$ : C=72.00, H=6.67%.

La valeur analytique et les propriétés de cette huile montrent que c'est du benzoate d'éthyle. De plus elle donne de l'acide benzoïque quand elle soumise à l'hydrolyse par de la potasse alcoolique.

*Traitemennt du corps sodé* :—Le corps sodé que l'on obtient par filtration du produit de réaction est une poudre légèrement jaune brunâtre et à odeur piquante. Après avoir bouilli avec de l'éther, on filtre la poudre, lave avec de l'éther, et on la sèche sur une assiette poreuse *rapidement*, car elle s'altère assez vite par exposition à l'air humide. Cette poudre contient de l'azote et du sodium dont la teneur est trouvée *tout de suite après le lavage à l'éther* toujours très près de 12.9 pour 100, mais elle va jusqu'à 13.5 pour 100 au bout de 24 heures.

Cette poudre est dissoute dans de l'eau tout de suite après le lavage, et décomposée à froid par un acide minéral étendu, en donnant un corps cristallisé qui est fusible à 56–57° après la recristallisation dans l'alcool. De plus ce corps cristallisé a la propriété d'irriter l'épiderme et les muqueuses—surtout celles des yeux. Le rendement, 2 gr.

Analyse. Trouvé: N=9.7. Calc. pour  $C_8H_7O_2N$ : N=9.4%.

Par les propriétés et l'analyse du corps obtenu on peut admettre du nitro- $\omega$ -styrol, et cela se trouve vérifier par le point de fusion du mélange de ce corps avec le nitrostyrol préparé d'après la méthode de Johan Thiele.<sup>(1)</sup>.

Le rendement en était toujours pauvre comme on voit en haut. Du fait que l'eau-mère était fortement troublée, on a pensé à l'existence d'une certaine quantité d'un corps peut être le nitro-styrol.

Extrait à l'éther, on obtient une certaine quantité d'une huile jaune. De nouveau, au lieu de faire cristalliser le nitrostyrol du corps sodé, on décompose celui-ci sous une couche d'éther par un acide minéral étendu. De la solution éthérée on a, par distillation sous 4 mm., une huile jaune bouillante à 120-150° (5 gr.), de laquelle on obtient, en outre du nitrostyrol fusible à 56-57°, une huile bouillante à 140-150° sous 4 mm. Celle-ci semble l'alcool nitré correspondant, qui devient, par la deshydratation, le nitrostyrol, qui se produit en chauffant l'alcool dans un tube à essai. On y observe de l'eau condensée au-dessus du tuyau, quand la température monte vers à 120°. On a chauffé encore quelque temps à 150°, et le corps devient peu à peu en substance fusible à 56-57°.

**II. Le nitréthane sur le benzile.** Le nitréthane n'a pas réagi sur le benzile à froid, mais à chaud. On a préparé le nitréthane sodé en dissolvant 0.6 gr. de sodium métallique dans 20 cc. d'alcool absolu et y ajoutant 1.8 gr. de nitréthane. Sur le nitréthane sodé ainsi obtenu on verse la solution alcoolique de benzile chaude (5 gr.), et l'on chauffe pendant 2 jours sur B.M. à l'abri de l'aire humide. Au bout de ce temps on voit la solution se colorer en brun, et il se dépose une poudre fine au fond du flacon. On sépare la poudre de la portion alcoolique comme le nitrométhane sur cette dione.

**Traitemennt du corps sodé :**—La poudre déposée (dosage de sodium : 19.1-19.4 pour 100) n'est pas affectée à l'air humide autant que celle que l'on obtient avec le nitrométhane, et elle donne avec l'eau une solution trouble, de laquelle on obtient par l'action d'un acide minéral l'acide benzoïque (fusible à 117-119°) qui fond, après avoir recristallisé dans l'eau chaude, à 119-120°, et étant mélangé avec un échantillon pur, à 119-120°. Le poids obtenu de ce corps est 2 gr. environ.

Avant la décomposition de la solution trouble citée plus haut elle devient chaire par extraction à l'éther en donnant par l'action d'un acide minéral l'acide benzoïque assez pur. (La solution éthérée a laissé, le dissolvant étant chassé, une trace d'huile qui sent le benzoate d'éthyle). Le filtrat de l'acide benzoïque donne une série de réactions, comme décrites ci-dessus.

**Traitemennt du filtrat :**—En opérant similairement on obtient à coté d'une petite quantité de poudre sodée (qui donne aussi de l'acide benzoïque par

---

(1) J. Thiele, *Ber.*, 32 (1899), 1293.

décomposition) une huile à odeur spéciale (2-3 gr. de 5 gr. de benzile), qui bout à 109-110° sous 30 mm. Cette huile a été trouvée être le benzoate d'éthyle par l'hydrolyse en acide benzoïque.

#### Résumé.

1. Le nitrométhane sodé réagit sur le benzile à la fois en le scindant et en condensant avec la benzaldéhyde ainsi engendrée, en donnant naissance au benzoate d'éthyle et au nitro- $\omega$ -styrol sodé.

2. Le nitréthane réagit sur le benzile à la fois le scindant et en oxydant la benzaldéhyde engendrée, en donnant naissance au benzoate d'éthyle et à l'acide benzoïque (sous la forme de benzoate de sodium).

Haute Ecole Polytechnique de Yokohama.

---