

4. Sur une nouvelle synthèse de l'alcool anisique

(Réponse à M. R. Quelet)

par Alfred Ofner.

(18. XII. 36).

Nous avons publié en 1935¹⁾ une note sur une nouvelle synthèse de l'acétate d'anisyle et de l'alcool anisique à partir de l'anisol. Dans une publication récente²⁾ R. Quelet a contesté l'exactitude de nos résultats en annonçant que la saponification à la potasse aqueuse, telle que nous l'avons décrite, ne conduit pas à l'alcool anisique, mais à son produit de déshydratation, l'éther dianisique. R. Quelet propose, pour l'obtention de l'alcool anisique, de procéder à la saponification potassique au sein de l'alcool éthylique, en prétendant éviter de cette façon sa transformation en éther dianisique.

Cette affirmation de R. Quelet nous a surpris, car nous n'avons jamais constaté la formation d'éther dianisique au cours des nombreuses préparations d'alcool anisique que nous avons faites par saponification de son acétate. En lisant attentivement le mémoire de Quelet, nous avons vu qu'il a traité différemment les produits provenant de la saponification alcoolique et de la saponification aqueuse. Le premier a été distillé directement dans le vide par Quelet, tandis que le second, qui a fourni l'éther dianisique, a été distillé après avoir été préalablement desséché sur du sulfate de sodium anhydre. Or, nous savons que l'alcool anisique se déshydrate facilement, même à froid et en solution dans l'éther, au moindre contact acide, et nous avons constaté que le sulfate de sodium anhydre peut effectuer cette déshydratation lorsqu'il contient, comme c'est souvent le cas, du bisulfate de sodium.

Nous avons vérifié l'exactitude de cette explication en effectuant une saponification d'acétate d'anisyle au moyen de potasse aqueuse, selon notre procédé. Nous avons partagé en deux parties le produit brut de la réaction. L'une, après les lavages usuels, a été distillée directement dans le vide et a normalement fourni l'alcool anisique attendu. L'autre partie a été exposée pendant une nuit, en solution dans l'éther, sur du sulfate de sodium anhydre contenant du bisulfate de sodium et elle a fourni par distillation dans le vide, l'éther dianisique tel qu'il a été annoncé par R. Quelet. Nous pouvons ajouter que dans un essai de dessiccation d'alcool anisique sur du sulfate de sodium anhydre rigoureusement neutre, nous n'avons constaté aucune altération.

¹⁾ Helv. 18, 951 (1935).

²⁾ Bl.[5] 3, 1794 (1936).

Cette sensibilité de l'alcool anisique aux agents déshydratants acides est connue. *E. Späth*¹⁾ a observé que le seul fait d'agiter une solution étherée d'alcool anisique avec une solution de bisulfite de sodium (en vue de le débarrasser d'aldéhyde anisique) peut transformer entièrement l'alcool anisique en éther dianisique. Le même auteur a également signalé que le séchage de l'alcool anisique dans un exsiccateur contenant de l'acide sulfurique produit le même effet.

La grande facilité avec laquelle l'alcool anisique se déshydrate en présence d'un acide explique en outre pourquoi l'on trouve, dans la littérature scientifique²⁾, même récente³⁾, des indications discordantes de points de fusion de l'alcool anisique allant jusqu'à 45° alors que le point de fusion de l'alcool anisique pur est situé à 25°. Ces points de fusion trop élevés doivent certainement être attribués à des produits partiellement ou entièrement déshydratés à l'insu des expérimentateurs qui les ont déterminés.

La pratique du séchage des solutions étherées, benzéniques ou autres sur du sulfate de sodium anhydre n'est donc pas sans danger, et doit être minutieusement contrôlée dans les cas délicats.

En milieu alcalin, l'alcool anisique est stable, et même à chaud, la potasse aqueuse à 50% ne lui fait subir aucune altération.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

135 gr. d'acétate d'anisyle titrant 98,2% d'éther ont été mélangés avec 136 gr. de solution aqueuse de potasse caustique à 50%, et ce mélange a été agité pendant 5 heures. La température qui s'est élevée rapidement à 70° s'est ensuite lentement abaissée jusqu'à la température ambiante. Après extraction à l'éther, lavage à l'eau puis à l'eau contenant quelques gouttes d'acide acétique, la solution étherée a été partagée en deux portions égales.

L'éther de la première portion ayant été chassé par distillation, le résidu distillé sous un vide de 6 mm. a fourni, entre 120° et 125°, 43,2 gr. d'alcool anisique dont le point de congélation s'est établi à 23,7°. Le résidu de la distillation pesait 0,8 gr., il ne s'est donc produit aucune quantité appréciable d'éther dianisique.

La seconde portion de solution étherée a été additionnée de 5 gr. de sulfate de sodium anhydre technique contenant 2,1% de bisulfate de sodium. Cette solution, abandonnée pendant une nuit à la température du laboratoire, a été ensuite soigneusement filtrée,

¹⁾ M. 34, 2000 (1913).

²⁾ *J. Biedermann*, B. 19, 2376 (1886); voir par contre *E. Späth*, loc. cit.

³⁾ *R. L. Shriner and R. C. Fuson*, The systematic identification of organic compounds, publ. by John Wiley and Sons Inc. New-York, 1935, page 88.

chauffée au bain de vapeur pour en chasser l'éther, et le résidu, distillé sous un vide de 6 mm., a fourni les fractions suivantes:

1	de 113° à 120°	8,9 gr.
2	de 120° à 197°	4,7 gr.
3	de 197° à 214°	29,5 gr.
	résidu	3,3 gr.

La fraction N° 3, qui a passé entre 197° et 214° possédait, à l'état brut, un point de congélation de 27°, supérieur à celui de l'alcool anisique pur, et, par cristallisation dans l'éther de pétrole puis dans l'alcool, elle a fourni 17,5 gr. d'éther dianisique, paillettes blanches fusibles à 39°¹⁾ et donnant par pyrolyse les produits décrits par *Quelet*.

3,940 mg. ont donné 10,775 mg. CO₂ et 2,500 mg. H₂O

C₁₆H₁₈O₃ Calculé C 74,4 H 7,0%
 Trouvé „ 74,6 „ 7,1%

Il nous paraît donc bien établi que l'éther dianisique obtenu par *Quelet* n'a pas été produit par la saponification potassique en solution aqueuse, mais par une déshydratation accidentelle post-opératoire.

Genève-Vernier, Laboratoires scientifiques des Usines
L. Givaudan & Cie.

5. Modellversuche betreffend die wasserstoffübertragenden Wirkungsgruppen der Cofermente

von P. Karrer, B. H. Ringier, J. Büchi, H. Fritzsche und U. Solmssen²⁾.

(18. XII. 36)

I. 3-Carbonsäure-amid des N-d-Glucosido-pyridiniumbromids und N-d-Glucosido-o-dihydro-nicotinsäure-amid.

Durch die Modellversuche mit Nicotinsäure-amid-jodmethylat konnte gezeigt werden³⁾, dass Nicotinsäure-amid, welches von *O. Warburg* im wasserstoffübertragenden Coferment (Codehydrase II, Triphospho-pyridin-nucleotid) und von *H. v. Euler* in der Cozymase

¹⁾ *R. Quelet* et *J. Allard* indiquent pour l'éther dianisique d'une part un p. de f. de 39° (Bl. [5] 3, 1798 (1936)) et d'autre part un p. de f. de 49° (Bl. [5] 3, 1799 (1936)). L'erreur qu'implique la deuxième indication (le p. de f. de l'oxyde d'anisyle est bien de 39°) est vraisemblablement due à une faute d'impression.

²⁾ Die Glucosederivate des Pyridins von *J. Büchi*, die Xyloseverbindung des Nicotinsäure-amids von *H. Fritzsche* und das Nicotinsäure-amid-arabinsederivat von *U. Solmssen* experimentell bearbeitet. Die Absorptionsspektren hat *H. Fritzsche* aufgenommen.

³⁾ *P. Karrer*, *G. Schwarzenbach*, *F. Benz*, *U. Solmssen*, *Helv.* 19, 811 (1936); *P. Karrer*, *O. Warburg*, *Bioch. Z.* 285, 297 (1936).