

104. Sur l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique III.

Dérivés de la diphénylsulfone

par Louis Chardonnens et Josef Venetz.

(4. V. 39.)

On a montré dans deux communications antérieures¹⁾ qu'un groupement méthylique fixé directement à un noyau benzénique est, par la présence simultanée d'un groupe nitro et d'un groupe benzoyle en positions adéquates, rendu réactif vis-à-vis des aldéhydes aromatiques et des nitroso-dérivés. Cette réactivité est spécialement marquée si le groupe benzoyle est en position para et le groupe nitro en position ortho par rapport au groupe méthylique; elle est beaucoup plus faible, pour ne pas dire nulle, si, au contraire, le groupe benzoyle est en ortho et le groupe nitro en para.

Le pouvoir activant que possède donc, dans une certaine mesure, le groupement benzoyle devait, nous a-t-il semblé, se retrouver chez d'autres groupements acyliques et en particulier chez le groupement benzène-sulfonyle dont l'analogie avec le groupement benzoyle est évidente. Afin de le prouver, nous avons étudié le comportement vis-à-vis des aldéhydes aromatiques et des nitroso-dérivés des composés suivants: 4-méthyl-3-nitro-diphénylsulfone (I), 4,4'-diméthyl-3,3'-dinitro-diphénylsulfone (VI), 2-méthyl-5-nitro-diphénylsulfone (X) et 2,4-di-(benzène-sulfonyl)-toluène (XVI).

La 4-méthyl-3-nitro-diphénylsulfone (I) n'a, à notre connaissance, pas encore été décrite.

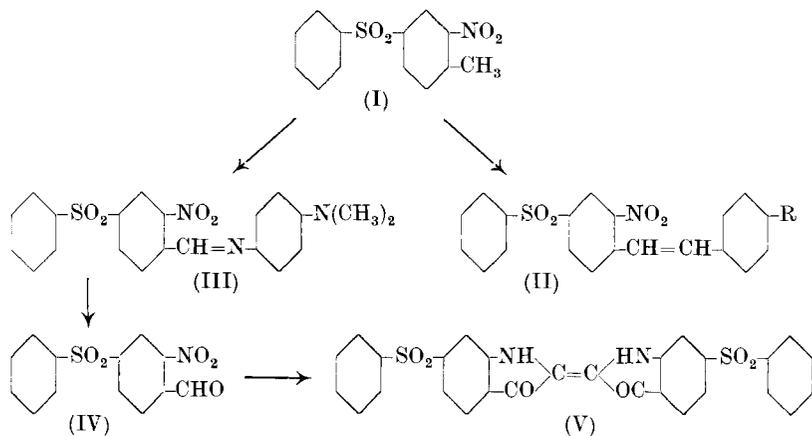
Nous avons tout d'abord essayé de la préparer par nitration directe de la 4-méthyl-diphénylsulfone, mais sans succès. Tandis que l'acide nitrique concentré de $D = 1,4$, à la température du bain-marie, est sans action sur la 4-méthyl-diphénylsulfone, le mélange sulfonitrique est trop énergique et la transforme, suivant les conditions expérimentales, en ses dérivés dinitré ou trinitré. Par analogie avec les résultats obtenus par l'un de nous²⁾ dans la nitration de la 4-méthyl-benzophénone, nous attribuons au dérivé dinitré la formule d'une 4-méthyl-3,3'-dinitro-diphénylsulfone et au dérivé trinitré celle d'une 4-méthyl-3,5,3'-trinitro-diphénylsulfone; nous n'avons toutefois pas cherché à apporter la preuve de leur constitution.

Nous avons réussi par contre à obtenir la 4-méthyl-3-nitro-diphénylsulfone par synthèse, en condensant le chlorure de l'acide 4-méthyl-3-nitro-benzène-sulfonique avec le benzène au moyen de chlorure d'aluminium.

¹⁾ I: Helv. **16**, 1295 (1933); II: Helv. **22**, 822 (1939).

²⁾ Helv. **12**, 649 (1929).

La 4-méthyl-3-nitro-diphénylsulfone (I) peut être considérée comme un toluène disubstitué, en ortho par un groupe nitro et en para par un groupe benzène-sulfonyle. Le groupement méthilyque y est réactif. La sulfone (I) se condense en effet sans difficulté avec l'aldéhyde benzoïque, en présence de pipéridine comme catalyseur, en 3-nitro-4-styryl-diphénylsulfone (II, R = H), qui, en additionnant une molécule de brome à sa double liaison, se transforme en dibromure correspondant. Elle réagit de manière semblable avec les aldéhydes p-diméthylamino-benzoïque et anisique pour donner, avec de bons rendements, la 3-nitro-4-(p-diméthylamino-styryl)-diphénylsulfone (II, R = N(CH₃)₂) et la 3-nitro-4-(p-méthoxy-styryl)-diphénylsulfone (II, R = OCH₃).



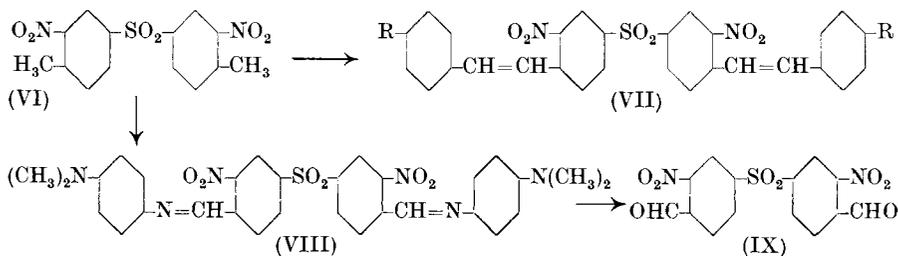
La 4-méthyl-3-nitro-diphénylsulfone (I) se condense aussi avec la p-nitroso-diméthylaniline, en solution alcoolique bouillante en présence de carbonate de sodium, et fournit le p-diméthylamino-anile de l'aldéhyde 2-nitro-4-(benzène-sulfonyl)-benzoïque (III). Cette azométhine s'hydrolyse par l'acide chlorhydrique dilué en l'aldéhyde correspondant (IV) que nous avons caractérisé par sa phénylhydrazone et sa semicarbazone. Condensé avec l'acétone, par la méthode de *Baeyer*, l'aldéhyde 2-nitro-4-(benzène-sulfonyl)-benzoïque (IV) donne le 6,6'-di-(benzène-sulfonyl)-indigo (V), colorant bleu, dont la cuve d'hyposulfite est rouge violacé.

Dans la 4,4'-diméthyl-3,3'-dinitro-diphénylsulfone¹⁾ (VI), chaque groupement méthilyque est réactif, pour des raisons analogues à celles qui rendent réactif le groupement méthilyque dans la 4-méthyl-3-nitro-diphénylsulfone (I): groupe nitro en ortho, groupe benzène-sulfonyle (substitué) en para.

La 4,4'-diméthyl-3,3'-dinitro-diphénylsulfone se condense, dans les conditions habituelles, avec deux molécules d'aldéhyde benzoïque,

¹⁾ H. Meyer, A. 433, 340 (1923).

en 3,3'-dinitro-4,4'-distyryl-diphénylsulfone (VII, R = H). Nous n'avons pas pu isoler du mélange réactionnel un produit mono-condensé; d'ailleurs, si l'on effectue la condensation avec la moitié moins d'aldéhyde benzoïque, on n'obtient, à côté du produit de départ qui n'a pas réagi, que le dérivé di-styrylé. Avec l'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque, il se forme, de manière semblable, la 3,3'-dinitro-4,4'-di-(p-diméthylamino-styryl)-diphénylsulfone (VII, R = N(CH₃)₂).



La 4,4'-diméthyl-3,3'-dinitro-diphénylsulfone réagit aussi, en solution alcoolique en présence de carbonate de sodium, avec deux molécules de p-nitroso-diméthylaniline pour donner, avec un rendement médiocre, le bis-(p-diméthylamino-anile) de la 3,3'-dinitro-4,4'-diformyl-diphénylsulfone (VIII). Ce dianile s'hydrolyse par l'acide chlorhydrique dilué en dialdéhyde correspondant (IX) qui donne, à son tour, avec le chlorure de semicarbazide une di-semicarbazone.

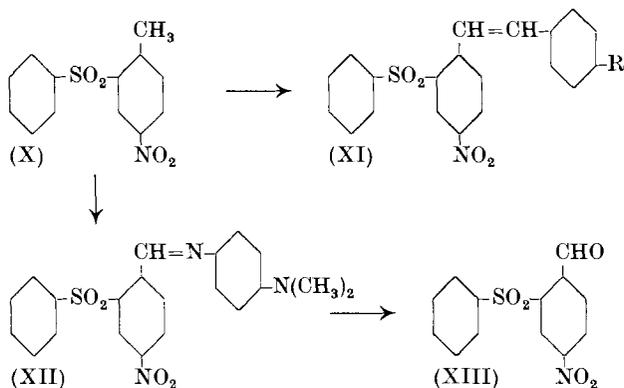
La 2-méthyl-5-nitro-diphénylsulfone (X)¹⁾ peut, comme son isomère la 4-méthyl-3-nitro-diphénylsulfone (I), être considérée comme un toluène disubstitué, mais en ortho par un groupe benzène-sulfonyle et en para par un groupe nitro. Nous basant sur les résultats obtenus avec la 2-méthyl-5-nitro-benzophénone²⁾, qui ne réagit, semble-t-il, pas du tout avec l'aldéhyde benzoïque et très difficilement avec la p-nitroso-diméthylaniline, nous nous attendions à rencontrer quelques difficultés dans nos essais de condensation de la 2-méthyl-5-nitro-diphénylsulfone avec les aldéhydes aromatiques et les nitroso-dérivés. Cela n'a cependant pas été le cas.

La 2-méthyl-5-nitro-diphénylsulfone (X) se condense facilement avec l'aldéhyde benzoïque, en présence d'un peu de pipéridine comme catalyseur, en 5-nitro-2-styryl-diphénylsulfone (XI, R = H). Le rendement en produit de condensation, 74 % de la théorie, est même meilleur que celui que l'on obtient avec la 4-méthyl-3-nitro-diphénylsulfone isomère (68 %); et la température optimum de réaction est moins élevée: 115° au lieu de 130°. Avec l'aldéhyde p-diméthylamino-

¹⁾ F. Ullmann et A. Lehmer, B. **38**, 736 (1905).

²⁾ Helv. **22**, 822 (1939).

benzoïque il se forme, de manière analogue, la 5-nitro-2-(p-diméthylamino-styryl)-diphénylsulfone (XI, R = N(CH₃)₂).

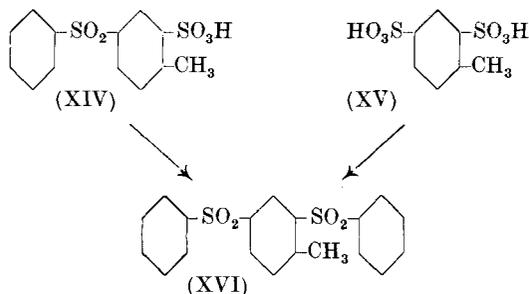


La 2-méthyl-5-nitro-diphénylsulfone réagit aussi, en solution alcoolique bouillante en présence de carbonate de sodium, avec la p-nitroso-diméthylaniline. Tandis que la 2-méthyl-5-nitro-benzophénone donnait, dans ces conditions, avec un faible rendement, une nitrone, on obtient ici, de manière normale, une azométhine, soit le p-diméthylamino-anile de l'aldéhyde 4-nitro-2-(benzène-sulfonyl)-benzoïque (XII); et le rendement est, sinon excellent, du moins satisfaisant. Cette azométhine s'hydrolyse par l'acide chlorhydrique dilué en aldéhyde (XIII), que nous avons caractérisé par sa phénylhydrazone.

Les résultats positifs, concernant l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique, obtenus avec la 4-méthyl-3-nitro-diphénylsulfone (I) et la 2-méthyl-5-nitro-diphénylsulfone (X), nous ont incités à rechercher si deux groupes benzène-sulfonyles, à eux seuls, en positions ortho et para à un groupe méthylique, exercent sur ce dernier une action suffisante pour le rendre réactif.

Le 2,4-di-(benzène-sulfonyl)-toluène (XVI), nécessaire à l'étude de cette question, a été décrit par W. Steinkopf et P. Jaeger¹⁾, qui l'ont obtenu non sans difficulté en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur le difluorure de l'acide toluène-2,4-disulfonique. Nous l'avons préparé, avec un rendement satisfaisant, en transformant, par sulfonation au moyen de chlorhydrique sulfurique, la 4-méthyl-diphénylsulfone en acide 4-méthyl-diphénylsulfone-3-sulfonique (XIV) et en condensant celui-ci avec le benzène, en tube scellé, au moyen d'anhydride phosphorique. Nous l'avons obtenu aussi, en petite quantité, en condensant de la même manière l'acide toluène-2,4-disulfonique (XV) avec le benzène.

¹⁾ J. pr. [2] 128, 80 (1930).



Le 2,4-di-(benzène-sulfonyl)-toluène (XVI) ne réagit, dans les conditions habituelles, ni avec l'aldéhyde benzoïque ni avec la p-nitroso-diméthylaniline. Dans les deux cas, on récupère presque quantitativement le produit de départ inaltéré. Deux groupes benzène-sulfonyles en positions ortho et para à un groupe méthylique ne sont donc pas, à eux seuls, suffisamment efficaces pour rendre ce dernier réactif et la présence d'un groupe nitro en position convenable semble indispensable. Cette constatation peut être rapprochée de celle que fit *W. Borsche*¹⁾, qui ne put non plus condenser le 2,4-dicyano-toluène avec l'aldéhyde benzoïque.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

4-Méthyl-3-nitro-diphénylsulfone (I).

Le chlorure de l'acide 4-méthyl-3-nitro-benzène-sulfonique nécessaire à la synthèse de ce composé a été préparé suivant la méthode de *F. Reverdin* et *P. Crépieux*²⁾. Contrairement aux indications de ces auteurs, ce chlorure d'acide cristallise fort bien dans l'éther en beaux prismes transparents. P. de f. 36°.

Dans un ballon à long col surmonté d'un tube à chlorure de calcium, on dissout 18 gr. de chlorure d'acide dans 140 cm³ de benzène sec, ajoute à la solution, à la température ordinaire, par petites portions, 16 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé et chauffe le mélange dans un bain-marie à 70°. Au bout d'une heure et demie, la réaction est terminée. On traite, comme d'habitude, par la glace et l'acide chlorhydrique et chasse l'excès de benzène dans un courant de vapeur d'eau. Après refroidissement, le résidu jaune est essoré, lavé à l'eau et séché à 100°. Rendement: 20 gr., soit 93 % de la théorie; p. de f. 115—117°.

On purifie la sulfone par cristallisation dans l'alcool. Prismes irréguliers, transparents, légèrement colorés en jaune, fondant à 117,5°, peu solubles dans l'éther, facilement dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique glacial.

0,2530 gr. subst. ont donné 12,1 cm³ N₂ (23°, 696 mm.)
 C₁₃H₁₁O₄NS Calculé N 5,05; Trouvé N 5,05%

¹⁾ A. 386, 369 (1912).

²⁾ B. 34, 2992 (1901).

4-Méthyl-3,3'-dinitro-diphénylsulfone.

Dans le mélange refroidi à 0° de 6 gr. d'acide nitrique de $D = 1,5$ et de 10 gr. d'acide sulfurique concentré on introduit par petites portions 4,5 gr. de 4-méthyl-diphénylsulfone¹⁾. Après chaque adjonction, on attend que la température, qui est montée jusqu'à 5—10°, soit redescendue à 0°. On laisse ensuite reposer le mélange pendant une heure à la température ordinaire et coule dans l'eau glacée. Le précipité blanc, grenu, est essoré, lavé avec beaucoup d'eau, puis avec un peu d'alcool froid et séché à 110°. Rendement: 6 gr.; p. de f. 145—148°.

On purifie le produit par deux cristallisations dans l'acide acétique glacial. Prismes irréguliers, presque incolores, fondant à 150—151°, quasi-insolubles dans l'éther et l'alcool, facilement à chaud dans le benzène et l'acide acétique glacial.

0,2585 gr. subst. ont donné 21,1 cm³ N₂ (19°, 685 mm.)

C₁₃H₁₀O₆N₂S Calculé N 8,69; Trouvé N 8,60%

Si l'on effectue la nitration, dans les mêmes conditions, avec la quantité d'acide nitrique exactement calculée pour l'introduction d'un seul groupe nitro, on n'obtient à l'état pur que ce même dérivé dinitré.

4-Méthyl-3,5,3'-trinitro-diphénylsulfone.

On dissout 5 gr. de 4-méthyl-diphénylsulfone dans 10 cm³ d'acide sulfurique concentré et fait couler la solution, goutte à goutte, à la température ordinaire, dans un mélange de 12 gr. d'acide sulfurique concentré et de 20 gr. d'acide nitrique fumant de $D = 1,52$. On chauffe encore durant une heure au bain-marie et coule, après refroidissement, sur la glace. Le précipité est essoré, lavé à l'eau et à l'alcool et séché. Rendement: 7,4 gr.

Après deux cristallisations dans l'acide acétique glacial, le produit est pur et fond à 191—192°. Prismes jaune clair, insolubles dans l'alcool et l'éther, très peu solubles dans le benzène, facilement dans l'acide acétique glacial bouillant et dans le nitrobenzène.

0,1335 gr. subst. ont donné 14,5 cm³ N₂ (21°, 696 mm.)

C₁₃H₉O₈N₃S Calculé N 11,44; Trouvé N 11,55%

3-Nitro-4-styryl-diphénylsulfone (II, R = H).

Dans une éprouvette surmontée d'un tube réfrigérant, on chauffe au bain de paraffine, à 130°, durant une heure, le mélange de 2,77 gr. de 4-méthyl-3-nitro-diphénylsulfone et de 1,1 gr. d'aldéhyde benzoïque additionné de 5 gouttes de pipéridine. Déjà après quelques minutes, le mélange se colore en rouge et la réaction s'amorce, assez violente. Après refroidissement, on triture la masse réactionnelle solidifiée, de couleur jaune, avec un peu d'acide acétique froid, essore le précipité, le lave à l'alcool et sèche à 110°. Rendement: 2,5 gr., soit 68,5% de la théorie; p. de f. 190—192°.

On purifie le produit de condensation en le cristallisant dans l'acide acétique glacial. Il se présente alors sous la forme de petits prismes jaune clair se colorant peu à peu en vert à la lumière. Il fond à 191—192°, est insoluble dans l'éther, très peu soluble dans l'alcool, plus facilement dans l'acide acétique glacial. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune.

0,3650 gr. subst. ont donné 13,0 cm³ N₂ (13°, 699,5 mm.)

0,2811 gr. subst. ont donné 0,1840 gr. BaSO₄

C₂₀H₁₅O₄NS Calculé N 3,84 S 8,78%

Trouvé „ 3,91 „ 8,99%

¹⁾ Lyman C. Newel, Am. **20**, 303 (1898).

Dibromure de la 3-nitro-4-styryl-diphénylsulfone.

On dissout 4,5 gr. du produit précédent dans 100 cm³ d'acide acétique bouillant et ajoute à la solution chaude, goutte à goutte, tout en agitant, 2,5 gr. de brome. Par refroidissement, une partie du produit de bromuration se dépose sous la forme d'un précipité cristallin; on en obtient une nouvelle portion en traitant ses eaux-mères par une solution d'acide sulfureux. Le rendement total se monte à 5,5 gr., soit à 85% de la théorie.

Après une cristallisation dans beaucoup d'acide acétique glacial, le produit est pur et fond, en se décomposant, à 217°. Aiguilles incolores, insolubles dans l'alcool et l'éther, assez difficilement solubles dans l'acide acétique glacial, plus facilement dans le benzène et le xylène.

0,3402 gr. subst. ont donné 0,2441 gr. AgBr
 $C_{20}H_{15}O_4NBr_2S$ Calculé Br 30,44; Trouvé Br 30,53%

3-Nitro-4-(p-diméthylamino-styryl)-diphénylsulfone
 (II, R = N(CH₃)₂).

On chauffe à 140°, durant trois heures, le mélange de 2,77 gr. de 4-méthyl-3-nitro-diphénylsulfone et de 1,5 gr. d'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque additionné de 5 à 8 gouttes de pipéridine. Au bout de quelques minutes déjà, le mélange réactionnel devient rouge foncé et l'on observe peu de temps après la formation de gouttes d'eau. On coule la masse de couleur noire et de consistance visqueuse encore chaude dans une capsule de porcelaine où elle se solidifie aussitôt. On la triture avec un peu d'acide acétique chaud, essore, après refroidissement, le précipité et le sèche à 110°. Rendement: 3 gr., soit 73% de la théorie; p. de f. vers 170°.

Après une cristallisation dans l'acide acétique glacial, le produit est pur et fond à 177°. La 3-nitro-4-(p-diméthylamino-styryl)-diphénylsulfone se présente en prismes irréguliers brillants, violet foncé en lumière incidente, brun violacé par transparence. Elle est très peu soluble dans l'alcool et l'éther et cristallise facilement dans l'acide acétique glacial et le benzène. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune clair.

0,3912 gr. subst. ont donné 24,4 cm³ N₂ (19°, 695,6 mm.)
 $C_{22}H_{20}O_4N_2S$ Calculé N 6,86; Trouvé N 6,67%

3-Nitro-4-(p-méthoxy-styryl)-diphénylsulfone (II, R = OCH₃).

Le mélange de 2,77 gr. de 4-méthyl-3-nitro-diphénylsulfone et de 1,36 gr. d'aldéhyde anisique additionné de 5 gouttes de pipéridine est chauffé au bain de paraffine à 150° pendant 2 à 3 heures. Après refroidissement, on cristallise la masse réactionnelle pâteuse de couleur brun foncé directement dans l'acide acétique glacial. Rendement: 2,5 gr., soit 63% de la théorie; p. de f. 155—156°.

On purifie le produit de condensation en le cristallisant encore une fois dans l'acide acétique glacial. Fines aiguilles jaunes, fondant à 158°, assez peu solubles dans l'alcool et l'éther, assez facilement

dans l'acide acétique glacial et le benzène. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune.

0,3460 gr. subst. ont donné 11,4 cm³ N₂ (24°, 695 mm.)

C₂₁H₁₇O₅NS Calculé N 3,54; Trouvé N 3,46%

p-Diméthylamino-anile de l'aldéhyde 2-nitro-4-(benzène-sulfonyl)-benzoïque (III).

On dissout dans 100 cm³ d'alcool 2,77 gr. de 4-méthyl-3-nitrodiphénylsulfone et 1,5 gr. de p-nitroso-diméthylaniline, ajoute à la solution 1,5 gr. de carbonate de sodium calciné et chauffe le mélange à l'ébullition, au réfrigérant à reflux, sur le bain-marie. Au bout de peu de temps, la couleur primitivement verte de la solution passe au rouge brun. Après 25 heures d'ébullition, on laisse refroidir, essore le précipité, le lave tout d'abord avec un peu d'alcool froid, puis abondamment à l'eau chaude et le sèche à 100°. Rendement: 1,9 gr., soit 46 % de la théorie; p. de f. peu net vers 180°.

Après deux cristallisations dans un mélange d'alcool et d'acétone, le produit de condensation est pur et fond à 187—188°. L'azométhine se présente en cristaux irréguliers, noir violacé à éclat métallique vert en lumière incidente, rouge violacé en lumière transmise. Elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool et l'éther, assez facilement dans le benzène et l'acétone, très soluble dans le chloroforme et le nitrobenzène.

0,2547 gr. subst. ont donné 24,6 cm³ N₂ (18°, 692 mm)

C₂₁H₁₉O₄N₃S Calculé N 10,27; Trouvé N 10,32%

Aldéhyde 2-nitro-4-(benzène-sulfonyl)-benzoïque (IV).

On dissout 1 gr. de l'azométhine décrite ci-dessus dans 25 cm³ de benzène froid et ajoute à la solution, tout en agitant, le mélange de 4 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et de 6 cm³ d'eau. Après quelques minutes d'agitation, la solution benzénique primitivement rouge foncé est devenue jaune clair. On laisse reposer deux heures, sépare la solution benzénique de la liqueur acide, la lave tout d'abord à l'acide chlorhydrique dilué puis avec une solution étendue de carbonate de sodium et la sèche sur du chlorure de calcium. Par évaporation du dissolvant, on obtient l'aldéhyde brut sous la forme d'un résidu jaune orangé, fondant entre 128° et 133°. Rendement: 0,5 gr., soit 65 % de la théorie.

On purifie le produit en le cristallisant deux fois dans l'acide acétique à 50 %, en présence de noir animal. Prismes jaune orangé, de p. de f. 133—134°, cristallisant bien dans l'acide acétique dilué et l'alcool, insolubles dans l'eau et la ligroïne, très peu solubles dans l'éther, très facilement dans le benzène et l'acide acétique glacial.

0,1609 gr. subst. ont donné 7,4 cm³ N₂ (13°, 699,5 mm.)

C₁₃H₉O₅NS Calculé N 4,81; Trouvé N 5,05%

Phénylhydrazone de l'aldéhyde 2-nitro-4-(benzène-sulfonyl)-benzoïque.

A la solution de 1 gr. d'aldéhyde dans la quantité exactement nécessaire de benzène froid on ajoute une solution benzénique concentrée de 1 gr. de phénylhydrazine additionnée de quelques gouttes d'acide acétique glacial. Au bout de peu de temps, la phénylhydrazone se précipite en flocons rouges. On laisse reposer une heure, essore le précipité et le sèche à 110°. Rendement: 1 gr.; p. de f. 215—217°.

On purifie le produit en le cristallisant deux fois dans l'alcool. Fines aiguilles rouges, fondant à 217°, difficilement solubles dans l'éther, assez facilement dans l'alcool, le benzène et le chloroforme.

0,1105 gr. subst. ont donné 11,4 cm³ N₂ (13°, 697,5 mm.)

C₁₉H₁₅O₄N₃S Calculé N 11,02; Trouvé N 11,30%

Semicarbazone de l'aldéhyde 2-nitro-4-(benzène-sulfonyl)-benzoïque.

A la solution de 1 gr. d'aldéhyde dans la quantité nécessaire d'alcool on ajoute 1,2 gr. de chlorure de semicarbazide dissous dans le moins possible d'eau. La semicarbazone se sépare presque immédiatement sous la forme d'un précipité finement cristallin de couleur jaune. On laisse reposer une heure, essore et sèche à 110°. Rendement: 1,1 gr.

Après deux cristallisations dans l'acide acétique à 50%, le produit est pur et fond à 259°. Aiguilles microscopiques jaune clair, insolubles dans le benzène et le xylène, très peu solubles dans l'alcool et l'éther, assez facilement dans l'acide acétique dilué et le nitrobenzène.

0,1388 gr. subst. ont donné 21,0 cm³ N₂ (19°, 694,6 mm.)

C₁₄H₁₂O₅N₃S Calculé N 16,09; Trouvé N 16,16%

6,6'-Di-(benzène-sulfonyl)-indigo (V).

On dissout 2,9 gr. d'aldéhyde 2-nitro-4-(benzène-sulfonyl)-benzoïque dans 75 cm³ d'acétone, ajoute 20 cm³ d'eau, filtre de quelques impuretés insolubles et traite le filtrat, goutte à goutte, par une solution aqueuse de soude caustique à 1% jusqu'à coloration rouge violacé foncé. On coule le mélange réactionnel dans 300 cm³ d'eau et ajoute encore 250 cm³ de soude caustique à 1%. Le colorant se précipite peu à peu en flocons bleus. On laisse reposer une nuit, essore le précipité, le lave à l'eau chaude et à l'alcool bouillant et le sèche à 120°. Rendement: 2,3 gr., soit 85% de la théorie.

Pour l'analyse, le colorant a été cristallisé une fois dans la quinoléine puis dûment lavé à l'alcool bouillant et à l'éther.

0,1053 gr. subst. ont donné 0,2405 gr. CO₂ et 0,0320 gr. H₂O

0,2165 gr. subst. ont donné 10,5 cm³ N₂ (19°, 698,6 mm.)

0,1430 gr. subst. ont donné 0,1225 gr. BaSO₄

C₂₈H₁₈O₆N₂S₂ Calculé C 61,96 H 3,34 N 5,17 S 11,82%

Trouvé ,, 62,29 ,, 3,40 ,, 5,21 ,, 11,76%

Le 6,6'-di-(benzène-sulfonyl)-indigo ne fond pas encore à 370° (bloc *Maquenne*). Il est pratiquement insoluble dans la plupart des solvants usuels, très peu soluble dans la pyridine et le nitrobenzène, très facilement dans la quinoléine bouillante. Sa couleur est franchement bleue, d'une teinte sensiblement plus claire que l'indigo ordinaire. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est bleu foncé. Sa cuve alcaline d'hyposulfite est rouge violacé et ne s'oxyde que très lentement à l'air.

3,3'-Dinitro-4,4'-distyryl-diphénylsulfone (VII, R = H).

Nous avons préparé la 4,4'-diméthyl-3,3'-dinitro-diphénylsulfone (VI), nécessaire à nos essais, de la manière suivante. Nous avons condensé, d'après la méthode de *H. Beckurts* et *R. Otto*¹⁾, le chlorure de l'acide p-toluène-sulfonique avec le toluène au moyen de chlorure d'aluminium. La 4,4'-diméthyl-diphénylsulfone ainsi obtenue fond, après cristallisation dans l'alcool, à 158°. Nous l'avons ensuite nitrée en 4,4'-diméthyl-3,3'-dinitro-diphénylsulfone suivant les indications de *H. Meyer*²⁾. Le produit a été cristallisé dans l'acide acétique et fondait alors à 161°.

Dans une petite fiole munie d'un tube réfrigérant, on chauffe au bain de paraffine, à 110°, le mélange de 3,36 gr. ($\frac{1}{100}$ mol.) de 4,4'-diméthyl-3,3'-dinitro-diphénylsulfone et de 2,2 gr. ($\frac{2}{100}$ mol.) d'aldéhyde benzoïque, additionné de 5 à 8 gouttes de pipéridine. Une fois le mélange devenu homogène, on élève la température progressivement jusqu'à 125°. La réaction, assez violente, s'amorce au bout de quelques minutes et la masse en fusion, primitivement jaune, prend une couleur rouge. On abaisse alors la température à 115—120° et la maintient à ce niveau durant encore une demi-heure. Le produit de condensation se sépare peu à peu et la masse réactionnelle se prend bientôt en un gâteau solide de couleur jaune. Après refroidissement, on le triture avec un peu d'acide acétique glacial chaud, essore le précipité, le lave à l'alcool et sèche à 100°. Rendement: 3,8 gr., soit 74% de la théorie; p. de f. vers 262°.

Après une cristallisation dans le nitrobenzène, le produit est pur et fond à 267° (bloc *Maquenne*). Fines aiguilles jaunes, insolubles dans l'éther, très peu solubles dans l'alcool, l'acétone et l'acide acétique glacial, facilement dans le nitrobenzène; leur solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune.

0,2360 gr. subst. ont donné 12,7 cm³ N₂ (19°, 701,6 mm.)

C₂₈H₂₀O₆N₂S Calculé N 5,47; Trouvé N 5,81%

Si l'on effectue la condensation, dans les mêmes conditions que ci-dessus, avec la moitié moins, soit $\frac{1}{100}$ mol., d'aldéhyde benzoïque, on n'obtient pas de produit mono-condensé. Par extraction à l'acide acétique glacial, on récupère de la masse réactionnelle environ la moitié de la sulfone de départ mise en œuvre; et le résidu insoluble dans l'acide acétique n'est autre que le dérivé distyrylé que l'on vient de décrire.

3,3'-Dinitro-4,4'-di-(p-diméthylamino-styryl)-diphénylsulfone
(VII, R = N(CH₃)₂).

Le mélange de 5 gr. de 4,4'-diméthyl-3,3'-dinitro-diphénylsulfone et de 4,5 gr. d'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque, additionné de 7 gouttes de pipéridine, est chauffé au bain de paraffine à 150—155°. Il prend immédiatement une couleur rouge foncé et la réaction s'amorce aussitôt, assez violente. Au bout de 20 minutes, la masse en fusion se prend subitement en une masse solide de couleur jaune. On chauffe encore 20 minutes à 150°, triture, après refroidissement, le gâteau avec de l'acide acétique glacial chaud, essore le précipité, le

¹⁾ B. II, 2068 (1878).

²⁾ A. 433, 340 (1923).

lave à l'alcool et sèche à 100°. Rendement: 4,8 gr., soit 54 % de la théorie; p. de f. vers 230—233°.

On purifie le produit de condensation en le cristallisant une fois dans la pyridine et une fois dans beaucoup de xylène. La 3,3'-dinitro-4,4'-di-(p-diméthylamino-styryl)-diphénylsulfone se présente en aiguilles microscopiques brun violacé fondant à 237°. Elle est insoluble dans l'alcool et l'éther, assez peu soluble dans le xylène, facilement, en rouge foncé, dans la pyridine et le nitrobenzène. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune.

0,1515 gr. subst. ont donné 13,4 cm³ N₂ (17°, 696 mm.)
 C₃₂H₃₀O₆N₄S Calculé N 9,36; Trouvé N 9,53%

Bis-(p-diméthylamino-anile) de la 3,3'-dinitro-4,4'-diformyl-diphénylsulfone (VIII).

On dissout dans 250 cm³ d'alcool 3,36 gr. (¹/₁₀₀ mol.) de 4,4'-diméthyl-3,3'-dinitro-diphénylsulfone et 3 gr. (²/₁₀₀ mol.) de p-nitrosodiméthylaniline, ajoute à la solution 3 gr. de carbonate de sodium calciné et chauffe le mélange à l'ébullition au réfrigérant à reflux. Au bout de quelques minutes, la couleur primitivement verte de la solution vire au brun foncé, et après 5 heures le produit de condensation commence à se déposer. Après 20 heures de chauffage, on laisse refroidir, essore le précipité, le lave à l'alcool froid, puis à l'eau chaude et finalement à l'alcool bouillant et le sèche à 100°. Rendement: 3,5 gr.; p. de f. vers 240°.

Le produit cristallise dans le toluène, le xylène, le cyclohexanol et, mieux encore, dans la pyridine et le nitrobenzène. Des résultats d'analyse peu satisfaisants ont cependant montré que, même après plusieurs cristallisations, il n'était pas encore homogène. On le purifie le mieux par voie chromatographique. On dissout, à froid, dans la quantité nécessaire de pyridine, 1 gr. de produit brut bien lavé à l'alcool bouillant et verse la solution petit à petit sur une colonne d'oxyde d'aluminium (purissimum *Merck*) de 20 cm. de longueur et de 2 cm. de diamètre. Après développement à la pyridine, le chromatogramme se compose de deux zones: une zone supérieure brun rouge et une zone inférieure rouge foncé. Le produit contenu dans cette dernière zone se laisse complètement laver à la pyridine, tandis que le produit adsorbé dans la zone brun rouge résiste à toute extraction. La solution pyridinique rouge foncé fournit, par distillation du dissolvant, environ 0,6 gr. d'une substance brune qui, après une cristallisation dans la pyridine, est pure et fond à 250—251°.

4,812 mgr. subst. ont donné 10,615 mgr. CO₂ et 2,090 mgr. H₂O
 2,509 mgr. subst. ont donné 0,287 cm³ N₂ (21,5°, 754 mm.)
 11,907 mgr. subst. ont donné 4,700 mgr. BaSO₄
 C₃₀H₂₈O₆N₆S Calculé C 59,97 H 4,70 N 14,00 S 5,34%
 Trouvé „ 60,16 „ 4,86 „ 13,16 „ 5,42%

Malgré le résultat trop faible obtenu pour l'azote, il n'est pas douteux que la substance analysée soit le produit normal de condensation attendu, c.-à-d. le bis-(p-diméthylamino-anile) de la 3,3'-dinitro-4,4'-diformyl-diphénylesulfone. Le rendement en produit pur ne se monte guère qu'à environ 30% de la théorie.

Le dianile se présente en aiguilles microscopiques brun clair; il est insoluble dans l'alcool et l'éther, très peu soluble dans l'acétone, davantage dans le toluène et le xylène, facilement soluble, en rouge foncé, dans le chloroforme, le cyclohexanol, la pyridine et le nitrobenzène.

3,3'-Dinitro-4,4'-diformyl-diphénylesulfone (IX).

On dissout dans 50 cm³ de chloroforme 2 gr. du produit précédent purifié par chromatographie. On ajoute à la solution, à la température ordinaire, le mélange de 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et de 15 cm³ d'eau et agite vigoureusement. La solution chloroformique primitivement rouge foncé devient au bout de peu de temps jaune. On laisse reposer environ une heure, sépare la couche chloroformique de la liqueur acide, la lave avec une solution diluée de soude caustique, puis à l'eau et la sèche sur du chlorure de calcium. Par évaporation du dissolvant, on obtient environ 1 gr. d'un résidu brunâtre fondant à 190°. Le rendement se monte donc à 83% de la théorie.

On purifie le dialdéhyde en le cristallisant dans l'acide acétique à 70%, puis dans très peu de chloroforme. Cristaux microscopiques de couleur chair, de p. de f. 191—192°. Le produit est insoluble dans l'éther et la ligroïne, très difficilement soluble dans l'alcool, facilement dans le benzène, le chloroforme et l'acide acétique glacial.

0,2756 gr. subst. ont donné 19,5 cm³ N₂ (20°, 700 mm.)

C₁₄H₈O₈N₂S Calculé N 7,69; Trouvé N 7,59%

Di-semicarbazone de la 3,3'-dinitro-4,4'-diformyl-diphénylesulfone.

On dissout à chaud dans la quantité suffisante d'alcool un peu du dialdéhyde ci-dessus décrit et ajoute du chlorure de semicarbazide en léger excès dissous dans le moins possible d'eau. A l'ébullition, la di-semicarbazone se précipite aussitôt. On la purifie par cristallisation dans la quinoléine.

Poudre microcristalline jaune, ne fondant pas encore à 330°, pratiquement insoluble dans la plupart des solvants usuels, difficilement soluble dans le nitrobenzène, facilement dans la quinoléine.

0,0848 gr. subst. ont donné 18,4 cm³ N₂ (19°, 705,7 mm.)

C₁₆H₁₄O₈N₈S Calculé N 23,43; Trouvé N 23,55%

5-Nitro-2-styryl-diphénylesulfone (XI, R = H).

Dans une éprouvette surmontée d'un tube réfrigérant, on chauffe au bain de paraffine, à 110°, le mélange de 0,9 gr. de 2-méthyl-5-nitro-diphénylesulfone¹⁾ et de 0,4 gr. d'aldéhyde benzoïque additionné

¹⁾ F. Ullmann et A. Lehnert, B. **38**, 736 (1905).

de quelques gouttes de pipéridine. Le mélange, primitivement jaune, se colore aussitôt en rouge et la réaction, très violente, s'amorce immédiatement. Au bout de quelques minutes, le produit de condensation commence à se séparer en cristaux jaunes. On chauffe encore une demi-heure à 115°, laisse refroidir et cristallise la masse réactionnelle directement dans l'acide acétique glacial. Rendement: 0,9 gr., soit 74 % de la théorie.

Après deux nouvelles cristallisations dans l'acide acétique glacial, le produit est pur et fond à 233°. Fines aiguilles jaunes, insolubles dans l'éther, très peu solubles dans l'alcool, assez facilement dans le benzène et l'acide acétique glacial. Leur solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune clair.

0,1695 gr. subst. ont donné 6,3 cm³ N₂ (16°, 704 mm.)

C₂₀H₁₅O₄NS Calculé N 3,84; Trouvé N 4,06%

5-Nitro-2-(p-diméthylamino-styryl)-diphénylsulfone
(XI, R = N(CH₃)₂).

On chauffe au bain de paraffine, à 120°, le mélange de 5 gr. de 2-méthyl-5-nitro-diphénylsulfone et de 2,2 gr. d'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque additionné de 5 gouttes de pipéridine. La réaction, assez vive, se manifeste aussitôt. Au bout de 20 minutes, le produit de condensation commence à se séparer de la masse réactionnelle qui, 10 minutes plus tard, est complètement solidifiée. On laisse refroidir et cristallise directement dans l'acide acétique glacial. Rendement: 3 gr.; p. de f. 262—263°.

Après une nouvelle cristallisation dans l'acide acétique glacial, le p. de f. est constant à 264°. Le produit de condensation se présente en petits cristaux vert foncé. Il est pratiquement insoluble dans l'alcool et l'éther, assez soluble, avec une coloration rouge, dans l'acide acétique glacial et le benzène; sa solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune clair.

0,2325 gr. subst. ont donné 15,0 cm³ N₂ (20°, 702 mm.)

C₂₂H₂₀O₄N₂S Calculé N 6,86; Trouvé N 6,95%

p-Diméthylamino-anile de l'aldéhyde 4-nitro-2-(benzène-sulfonyl)-benzoïque (XII).

On dissout dans 100 cm³ d'alcool 2,77 gr. de 2-méthyl-5-nitro-diphénylsulfone et 1,5 gr. de p-nitroso-diméthylaniline, ajoute à la solution 1,5 gr. de carbonate de sodium calciné et chauffe le mélange à l'ébullition au réfrigérant à reflux. Déjà après une demi-heure, la solution primitivement verte se colore en rouge violacé foncé; et au bout de 10 heures de chauffage, le produit de condensation commence à se déposer. Après 25 heures d'ébullition, on laisse refroidir, essore le précipité, le lave avec un peu d'alcool froid puis abondamment à l'eau chaude et le sèche à 120°. Rendement: 2 gr.

Après une cristallisation dans un mélange d'alcool et d'acétone, le produit est pur et fond à 232,5⁰. L'azométhine se présente en belles aiguilles rouge violacé à reflet métallique vert. Elle est très peu soluble dans l'éther, un peu davantage dans l'alcool, facilement dans l'acétone et le nitrobenzène.

0,1080 gr. subst. ont donné 10,0 cm³ N₂ (12⁰, 699 mm.)

C₂₁H₁₃O₄N₃S Calculé N 10,27; Trouvé N 10,20%

Aldéhyde 4-nitro-2-(benzène-sulfonyl)-benzoïque (XIII).

On dissout à froid dans 60 cm³ de benzène 2,2 gr. du p-diméthylamino-anile décrit ci-dessus et agite la solution vigoureusement avec un mélange de 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et de 15 cm³ d'eau jusqu'à ce que la couche benzénique, primitivement rouge foncé, soit devenue orangée. On laisse reposer une heure, sépare la solution benzénique de la liqueur acide, la lave à l'acide chlorhydrique dilué, puis avec une solution étendue de soude caustique et finalement à l'eau et la sèche sur du chlorure de calcium. Par évaporation du dissolvant, on obtient l'aldéhyde sous la forme d'une poudre orangée fondant vers 119—122⁰. Rendement: 1,3 gr., soit 83 % de la théorie.

Après deux cristallisations dans l'acide acétique à 70 %, l'aldéhyde 4-nitro-2-(benzène-sulfonyl)-benzoïque se présente en feuillets rouge orangé fondant à 121—122⁰. Il est insoluble dans l'eau et la ligroïne, très peu soluble dans l'éther, facilement dans la plupart des autres solvants usuels.

0,1660 gr. subst. ont donné 7,8 cm³ N₂ (19⁰, 694,6 mm.)

C₁₃H₉O₅NS Calculé N 4,81; Trouvé N 5,02%

Phénylhydrazone de l'aldéhyde 4-nitro-2-(benzène-sulfonyl)-benzoïque.

On dissout, à la température ordinaire, 0,6 gr. d'aldéhyde dans la quantité nécessaire de benzène et ajoute une solution benzénique de 1 gr. de phénylhydrazine additionnée de quelques gouttes d'acide acétique glacial. La phénylhydrazone se précipite presque aussitôt. Rendement: 0,45 gr. On purifie le produit par cristallisation dans l'alcool.

Aiguilles rouges fondant à 255—256⁰, insolubles dans la ligroïne, extrêmement peu solubles dans l'éther, assez difficilement dans la plupart des autres solvants usuels.

0,1205 gr. ont donné 12,5 cm³ N₂ (20⁰, 698 mm.)

C₁₉H₁₅O₄N₃S Calculé N 11,02; Trouvé N 11,10%

2,4-Di-(benzène-sulfonyl)-toluène (XVI).

Ce composé a été décrit par W. Steinkopf et P. Jaeger¹⁾ comme cristallisant dans l'alcool en petits prismes brillants de p. de f. 192—192,5⁰. Ces auteurs l'ont obtenu en petite quantité par cristallisation fractionnée du produit brut de la réaction du difluorure de l'acide toluène-2,4-disulfonique avec le bromure de phényl-magnésium.

¹⁾ J. pr. [2] 128, 80 (1930).

Nous avons tout d'abord essayé de le préparer en condensant le dichlorure de l'acide toluène-2,4-disulfonique avec le benzène au moyen de chlorure d'aluminium, mais nous n'avons obtenu comme produit de réaction que des masses amorphes, de couleur foncée, insolubles et de p. de f. élevé. Ce résultat est analogue à celui qu'obtient *H. Beckurts* et *R. Otto*¹⁾ dans leurs essais de condensation du dichlorure de l'acide benzène-1,3-disulfonique avec le benzène.

En utilisant des méthodes déjà employées par *R. Otto*²⁾ pour la préparation du 1,3-di-(benzène-sulfonyl)-benzène, on obtient des résultats meilleurs.

1. Le dichlorure de l'acide toluène-2,4-disulfonique, préparé à partir de toluène et de chlorhydrine sulfurique d'après *J. Pollak*, *O. Lustig* et *L. Rink*³⁾ et cristallisé dans la ligroïne, est transformé en acide toluène-2,4-disulfonique par hydrolyse: on chauffe à l'ébullition au réfrigérant à reflux jusqu'à dissolution complète le mélange d'une partie de dichlorure et de trente parties d'eau, filtre de quelques impuretés et évapore le filtrat au bain-marie; le résidu huileux, faiblement jaunâtre, est finalement desséché par chauffage prolongé à 130°.

On chauffe en tube scellé à 180°, durant 8 à 9 heures, un mélange en quantités équimoléculaires d'acide toluène-2,4-disulfonique et de benzène additionné d'anhydride phosphorique en excès. Le contenu du tube est repris par l'eau et le benzène qui n'a pas réagi chassé par la vapeur d'eau. Du résidu noirâtre on extrait au moyen d'acide acétique bouillant la disulfone formée. On obtient ainsi, à partir de 8 gr. d'acide toluène-2,4-disulfonique, environ 1 gr. de disulfone qui, après cristallisations répétées dans l'acide acétique glacial et dans l'alcool amylique, fond à 192°.

2. Dans un ballon surmonté d'un tube réfrigérant, on chauffe au bain d'huile, à 150°, le mélange de 11,6 gr. ($\frac{1}{20}$ mol.) de 4-méthyl-diphénylsulfone et de 5,8 gr. ($\frac{1}{20}$ mol.) de chlorhydrine sulfurique. Au bout de huit heures, le dégagement d'acide chlorhydrique est terminé. Après refroidissement, on reprend la masse réactionnelle par l'eau, filtre d'un peu de sulfone de départ restée inattaquée (1 gr.) et évapore le filtrat au bain-marie. Le résidu est desséché à l'étuve à 130—140° durant 15 minutes et finalement dans le dessiccateur sur de l'anhydride phosphorique pendant plusieurs heures. L'acide 4-méthyl-diphénylsulfone-3-sulfonique ainsi obtenu se présente sous la forme d'une masse visqueuse, ne cristallisant pas, faiblement colorée en jaune.

Remarque. Si l'on traite, dans les mêmes conditions que ci-dessus, la 4-méthyl-diphénylsulfone, non pas par la quantité moléculaire, mais par huit fois son poids de chlorhydrine sulfurique, on obtient un composé qui est vraisemblablement le dichlorure de l'acide 4-méthyl-diphénylsulfone-3,3'-disulfonique. Ce produit cristallise dans le benzène en aiguilles incolores fondant à 159°; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther, assez facilement dans le benzène.

0,3155 gr. ont donné 0,2083 gr. AgCl

$C_{13}H_{10}O_6Cl_2S_3$ Calculé Cl 16,52; Trouvé Cl 16,33%

¹⁾ B. 11, 2070 (1878).

²⁾ B. 19, 2421 (1886).

³⁾ M. 55, 364 (1930).

On chauffe en tube scellé à 170—180°, pendant 8 heures, le mélange de 9 gr. d'acide 4-méthyl-diphénylsulfone-3-sulfonique, 5 gr. de benzène et 7 gr. d'anhydride phosphorique. Après refroidissement, on reprend le contenu du tube par de l'eau, chasse l'excès de benzène par un courant de vapeur d'eau, essore le résidu grisâtre et le sèche à 100°. Le produit de réaction est du 2,4-di-(benzène-sulfonyl)-toluène presque pur. Rendement: 6 gr., soit 58% de la théorie; p. de f. 185—190°.

Après une cristallisation dans l'acide acétique glacial en présence de noir animal et une cristallisation dans l'alcool amylique, la disulfone montre un p. de f. constant à 192—193°. Prismes incolores, transparents, très peu solubles dans l'alcool et l'éther, facilement dans l'acide acétique glacial, le toluène, le xylène et l'alcool amylique.

0,2030 gr. subst. ont donné 0,2590 gr. BaSO₄
 C₁₉H₁₆O₄S₂ Calculé S 17,22 Trouvé S 17,52%

Ce composé est identique à celui obtenu à partir de l'acide toluène-2,4-disulfonique; le p. de f. du mélange, en particulier, ne montre aucune dépression. Sa constitution et celle de l'acide méthyl-diphénylsulfone-sulfonique, produit intermédiaire de sa préparation, sont de ce fait établies.

Le 2,4-di-(benzène-sulfonyl)-toluène ne se condense pas avec l'aldéhyde benzoïque. Nous avons chauffé 1,86 gr. de cette disulfone avec 1 gr. d'aldéhyde benzoïque et 5 gouttes de pipéridine durant trois heures à 170°, puis une heure encore à 190°. On n'observe aucune réaction. Par refroidissement, la masse réactionnelle se solidifie aussitôt; et on en tire, en la cristallisant une fois dans l'acide acétique glacial, 1,75 gr. de produit de départ à l'état pur.

Nous avons aussi chauffé à l'ébullition, durant 30 heures, une solution alcoolique de 2,4-di-(benzène-sulfonyl)-toluène et de p-nitroso-diméthylaniline en quantités équimoléculaires en présence de carbonate de sodium calciné. La disulfone mise en oeuvre se laisse quantitativement récupérer.

Institut de Chimie de l'Université de Fribourg (Suisse).