

α -Methyl-n-propyl-Derivat des 2-Amino-methyl-tetrahydro-chinolins (XII).

α -Propyl- α -methyl-äthylenoxyd wurde nach der Vorschrift von *Fourneau* und *Samdahl* dargestellt¹⁾. Es wurde mit 1 Mol der Amino-methylbase während 4 Stunden unter Rückfluss auf 120—130° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Äther aufgenommen und dieser mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt; die salzsaure Lösung wurde unter vermindertem Druck bis zur beginnenden Krystallisation des Chlorhydrates eingedampft. Man liess dann mehrere Tage im Eisschrank stehen, presste den Krystallbrei ab und krystallisierte aus absolutem Alkohol um. Das Monochlorhydrat der neuen Verbindung bildet farblose Blättchen vom Smp. 171—173° (Zersetzung).

3,734 mg Subst. gaben 8,765 mg CO₂ und 3,100 mg H₂O

3,725 mg Subst. gaben 0,309 cm³ N₂ (20,5°, 738 mm)

5,763 mg Subst. gaben 2,840 mg AgCl

C₁₆H₂₇ON₂Cl Ber. C 64,28 H 9,11 N 9,38 Cl 11,87%

Gef. „ 64,32 „ 9,28 „ 9,37 „ 12,19%

Die freie Base ist ein gelbstichiges zähes Öl. Der Körper ist sehr schwer verbrennlich.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

155. Sur l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique IV.

Dérivés de l'acétophénone et de la chalcone

par Louis Chardonnens et Josef Venetz.

(31. VIII. 39.)

Dans les communications antérieures²⁾ on a montré que les groupements benzoyle et benzène-sulfonyle en position ortho ou para à un groupement méthylique sont capables de rendre ce dernier réactif de manière plus ou moins marquée, pourvu que soit encore présent un groupement nitro en position adéquate.

On pouvait supposer qu'il en serait de même pour le groupement acétyle. Nous avons donc adopté tout d'abord comme objet d'investigation la 4-méthyl-3-nitro-acétophénone (I)³⁾. Le choix des réactions au moyen desquelles on pouvait éprouver l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique nucléaire était ici assez limité. On ne pouvait songer en particulier à utiliser la condensation avec les aldéhydes aromatiques, l'acétophénone et ses dérivés réagissant

¹⁾ Bl. [4] **47**, 1006 (1930).

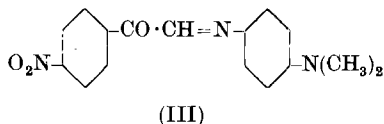
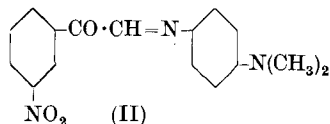
²⁾ Helv. **16**, 1295 (1933); **22**, 822, 853 (1939).

³⁾ *Samarendra N. Ganguly et R. J. W. Le Fèvre*, Soc. **1934**, 854.

avec ces composés dans les conditions les plus diverses par le méthyle terminal du groupement acétyle pour donner, comme on sait, des chalcones¹). L'acétophénone, d'après *F. Sachs* et *R. Kempf*²), ne réagit par contre pas avec les nitroso-dérivés; et l'on pouvait penser que dans la 4-méthyl-3-nitro-acétophénone seul le groupement méthylique nucléaire, sous l'influence du groupe acétyle en para et du groupe nitro en ortho, entrerait en réaction.

En faisant réagir la 4-méthyl-3-nitro-acétophénone sur la p-nitroso-diméthylaniline dans les conditions habituelles, soit en solution alcoolique à l'ébullition, en présence de carbonate de sodium comme agent condensant, nous avons obtenu un produit de réaction dont l'apparence était bien celle d'une azométhine, mais si inhomogène qu'il n'a pas été possible d'en tirer une substance définie. Les résultats des analyses des diverses fractions permettaient toutefois de supposer que, pour une part du moins, les deux groupements méthyliques, nucléaire et extranucléaire, étaient entrés en réaction. L'acétophénone elle-même ne réagissant pas dans ces conditions, ce que nos propres essais ont confirmé, la réactivité du groupement méthylique de la chaîne latérale dans la 4-méthyl-3-nitro-acétophénone ne pouvait être due qu'à la présence du groupe nitro.

Le comportement vis-à-vis de la p-nitroso-diméthylaniline des trois nitro-acétophénones isomères rend cette supposition plausible. La 3-nitro-acétophénone réagit en effet avec la p-nitroso-diméthylaniline; le produit brut de la réaction est cependant très impur et ce n'est qu'avec peine que l'on en tire, par voie chromatographique, et en petite quantité, le produit de condensation attendu, soit le ω -(p-diméthylamino-anile) du (3-nitro-phényl)-glyoxal (II). La 4-nitro-acétophénone se comporte de manière analogue et l'on obtient, avec un rendement un peu meilleur, le ω -(p-diméthylamino-anile) du (4-nitro-phényl)-glyoxal (III). La 2-nitro-acétophénone, par



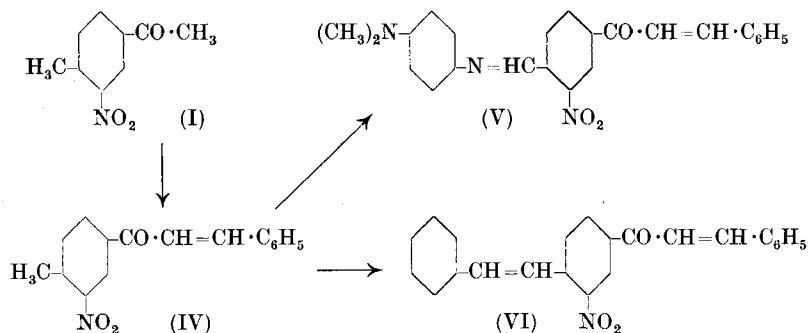
contre, ne semble pas réagir: du mélange réactionnel on ne réussit à isoler, à côté du produit de départ inaltéré, qu'une petite quantité de 4, 4'-bis-(diméthylamino)-azoxybenzène qui s'est formé sans doute, comme l'a montré un essai à blanc, aux dépens de la p-nitroso-diméthylaniline.

¹) Voir p. ex.: *L. Claisen* et coll., B. **14**, 2463 (1881); **20**, 657 (1887); A. **223**, 148 (1884); *C. Engler* et *K. Dorant*, B. **28**, 2498 (1895); *St. v. Kostanecki* et *J. Tambor*, B. **32**, 1921 (1899); *H. Rupe* et *D. Wasserzug*, B. **34**, 3527 (1901); *W. Dilthey*, *L. Neuhaus* et *W. Schommer*, J. pr. [2] **123**, 235 (1929).

²) B. **35**, 1224 (1902).

Il résulte de ces essais qu'il ne paraît pas possible d'éprouver l'aptitude réactionnelle du groupement méthilyque nucléaire dans la 4-méthyl-3-nitro-acétophénone au moyen de la condensation avec les nitroso-dérivés, le méthyle terminal du groupe acétyle entrant, selon toute vraisemblance, lui aussi en réaction.

Comme on l'a rappelé plus haut, l'acétophénone et ses dérivés se condensent avec les aldéhydes aromatiques pour donner des chalcones. La 4-méthyl-3-nitro-acétophénone (I) se comporte de même. Elle se condense avec l'aldéhyde benzoïque, soit à la température ordinaire en milieu hydroalcoolique sous l'action de la soude caustique, soit à 140° en présence d'un peu de pipéridine, en 4'-méthyl-3'-nitro-chalcone ou 2-nitro-4-cinnamoyl-toluène (IV). Dans ce composé, le groupement méthilyque est réactif, grâce à la présence du groupement nitro en ortho et du groupement acylique « cinnamoyle » en para. Le 2-nitro-4-cinnamoyl-toluène réagit en effet, dans les conditions usuelles, avec la p-nitroso-diméthylaniline et donne, avec un rendement en produit pur d'environ 40% de la théorie, une azométhine, soit le p-diméthylamino-anile de l'aldéhyde 2-nitro-4-cinnamoyl-benzoïque (V). Il se condense aussi avec l'aldéhyde benzoïque, à 190—200°, en présence d'un peu de pipéridine comme catalyseur, en 2-nitro-1-styryl-4-cinnamoyl-benzène (VI), mais le rendement en produit de condensation ne se monte qu'à 16% de la théorie.

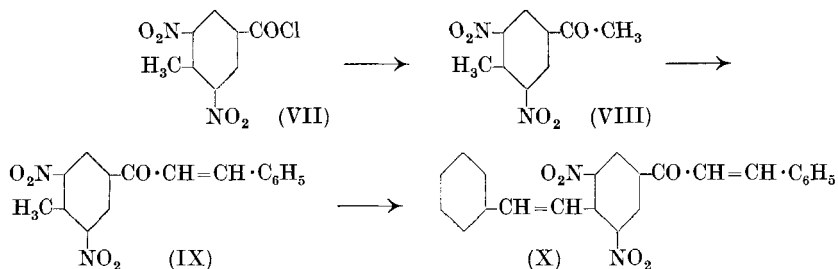


On pouvait espérer que dans le 2,6-dinitro-4-cinnamoyl-toluène (IX) l'aptitude réactionnelle du groupement méthilyque serait plus marquée et que ce composé réagirait donc mieux avec l'aldéhyde benzoïque que le 2-nitro-4-cinnamoyl-toluène (IV); cela d'autant plus que le 2,6-dinitro-toluène lui-même se condense sans difficulté avec l'aldéhyde benzoïque¹⁾. Nous avons préparé le 2,6-dinitro-4-cinnamoyl-toluène de la manière suivante: on transforme au moyen de chlorure de thionyle l'acide 4-méthyl-3,5-dinitro-benzoïque²⁾ en

¹⁾ P. Pfeiffer et J. Monath, B. **39**, 1305 (1906).

²⁾ A. Brückner, B. **8**, 1678 (1875).

son chlorure (VII); celui-ci, par condensation avec l'ester acétylacétique sodé et saponification du produit de condensation au moyen d'acide sulfurique, donne la 4-méthyl-3,5-dinitro-acétophénone (VIII), que nous avons caractérisée par sa phénylhydrazone; la 4-méthyl-3,5-dinitro-acétophénone enfin se condense avec l'aldéhyde benzoïque, dans des conditions analogues à celles qui ont permis d'obtenir le dérivé mononitré (IV), en 2,6-dinitro-4-cinnamoyl-toluène (IX).



Le 2,6-dinitro-4-cinnamoyl-toluène réagit avec l'aldéhyde benzoïque, à 170°, sous l'action de la pipéridine comme catalyseur, pour donner le 2,6-dinitro-1-styryl-4-cinnamoyl-benzène (X). Le rendement en produit de condensation, environ 20 % de la théorie, n'est guère meilleur que celui obtenu à partir du dérivé mononitré (IV).

Ces résultats peu satisfaisants ont vraisemblablement pour raison principale l'instabilité des chalcones de départ (IV) et (IX) en présence de pipéridine et à la température relativement élevée à laquelle doit se faire la condensation: en effet, chauffées pour elles-mêmes durant plusieurs heures à 200°, elles restent inaltérées; traitées dans les mêmes conditions avec un peu de pipéridine, elles subissent une décomposition très avancée.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

ω-(*p*-Diméthylamino-anile) du (3-nitro-phényl)-glyoxal (II).

On dissout dans 50 cm³ d'alcool 3,3 gr. de 3-nitro-acétophénone¹⁾ et 3 gr. de *p*-nitroso-diméthylaniline, ajoute 3 gr. de carbonate de sodium calciné et chauffe le mélange à l'ébullition au réfrigérant à reflux durant 32 heures. Déjà après une heure, la couleur de la solution, primitivement verte, passe au brun-rouge. Après refroidissement, on essore le produit de réaction, le lave avec un peu d'alcool froid puis avec beaucoup d'eau chaude et le sèche à 100°. Rendement: 1,3 gr.

Le produit cristallise dans un mélange à volumes égaux d'alcool et d'acétone. On n'arrive cependant à le purifier de manière convenable que par voie chromatographique. On dissout 0,5 gr. de produit brut dans la quantité nécessaire de benzène froid et verse la

¹⁾ H. Rupe, A. Braun et K. von Zembruski, B. 34, 3522 (1901).

solution sur une colonne d'oxyde d'aluminium. Après développement au benzène, le chromatogramme montre une zone supérieure noire, une zone médiane brun-foncé et une zone inférieure jaunâtre. Cette dernière zone, qui se laisse laver complètement au benzène, ne contient que des impuretés non cristallisables. De la zone supérieure on tire, par élution à l'acétone et évaporation du dissolvant, environ 0,2 gr. d'un produit noir, fondant mal vers 200°, et dont la nature n'a pu être établie. De la zone médiane enfin on extrait, de la même manière, 0,2 gr. d'une substance que l'on purifie encore par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'acétone.

Cristaux microscopiques noir violacé, fondant, après ramollissement, à 170°, quasi insolubles dans l'éther, difficilement solubles dans l'alcool, facilement, en rouge brun, dans l'acétone et le benzène. Comme le montre l'analyse ci-dessous, ce produit est le ω -(*p*-diméthylamino-anile) du (3-nitro-phényl)-glyoxal.

0,1880 gr. subst. ont donné 0,4430 gr. CO₂ et 0,0910 gr. H₂O
 0,1133; 0,1125 gr. subst. ont donné 15,2; 14,8 cm³ N₂ (24°, 690,3 mm; 22°, 701 mm)
 $C_{16}H_{15}O_3N_3$ Calculé C 64,62 H 5,09 N 14,14%
 Trouvé ,, 64,26 ,, 5,41 ,, 14,00; 14,04%

ω -(p-Diméthylamino-anile) du (4-nitro-phényl)-glyoxal (III).

La condensation de la 4-nitro-acétophénone¹⁾ avec la *p*-nitrosodiméthylaniline se fait exactement dans les mêmes conditions que pour l'essai précédent. On obtient, à partir de 5 gr. de 4-nitro-acétophénone, 4,5 gr. de produit de réaction à l'état brut.

Après cristallisations répétées dans l'alcool éthylique et dans l'alcool amylique, le produit fond à 150—152° et n'est pas encore tout à fait pur. Ici aussi, l'analyse chromatographique sur de l'oxyde d'aluminium de la solution benzénique du produit brut conduit mieux et plus rapidement au but. Après développement, le chromatogramme montre, de haut en bas, trois zones: noire, gris violacé et brune. Le produit de condensation attendu se trouve dans la zone médiane; on l'en extrait par élution à l'acétone et évaporation du dissolvant. On en obtient ainsi 0,25 gr. à partir de 0,5 gr. de produit brut. Après une dernière cristallisation dans l'alcool amylique, il se présente en cristaux microscopiques noir brunâtre fondant à 158—160°.

0,1902 gr. subst. ont donné 0,4510 gr. CO₂ et 0,0840 gr. H₂O
 0,1142; 0,1098 gr. subst. ont donné 15,0; 14,6 cm³ N₂ (19°, 703 mm; 20°, 701 mm)
 $C_{16}H_{15}O_3N_3$ Calculé C 64,62 H 5,09 N 14,14%
 Trouvé ,, 64,67 ,, 4,94 ,, 13,95; 14,29%

La zone inférieure du chromatogramme ne contient que des traces d'impuretés. La zone supérieure fournit 0,2 gr. d'un produit noir fondant vers 250°; les analyses effectuées n'ont pas donné de renseignements précis sur sa nature.

¹⁾ *H. Gevekoht*, A. **221**, 334 (1883).

2-Nitro-acétophénone et p-nitroso-diméthylaniline.

Nous avons chauffé à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant plusieurs jours le mélange de 3,3 gr. de 2-nitro-acétophénone¹⁾, 3 gr. de p-nitroso-diméthylaniline, 3 gr. de carbonate de sodium calciné et 50 cm³ d'alcool. Le mélange réactionnel a été ensuite réduit à petit volume et refroidi; le précipité qui s'est déposé a été essoré, lavé à l'eau et séché: 0,2 gr. Après une cristallisation dans un mélange d'alcool et d'acétone, le produit a fondu à 242° et s'est révélé être le 4,4'-bis-(diméthylamino)-azoxybenzène²⁾.

3,180 mgr. subst. ont donné 0,530 cm³ N₂ (20,5°, 761 mm)

C₁₆H₂₀ON₄ Calculé N 19,72; trouvé N 19,41%

Des eaux-mères nous n'avons pu isoler aucun autre produit de réaction; par traitement à la vapeur d'eau, nous avons récupéré environ les deux tiers de la 2-nitro-acétophénone mise en œuvre.

Le 4,4'-bis-(diméthylamino)-azoxybenzène se forme aussi si l'on traite la p-nitroso-diméthylaniline pour elle-même dans les mêmes conditions, soit en solution alcoolique bouillante en présence de carbonate de sodium calciné: nous en avons obtenu 0,3 gr. (p. de f. 242°) à partir de 6 gr. de p-nitroso-diméthylaniline après 90 heures de chauffage.

2-Nitro-4-cinnamoyl-toluène (IV).

On dissout dans 10 cm³ d'alcool 1,8 gr. de 4-méthyl-3-nitro-acétophénone et 1,1 gr. d'aldéhyde benzoïque et traite la solution refroidie par 2—3 cm³ d'une solution aqueuse de soude caustique à 10%. Le mélange devient immédiatement brun-foncé et le produit de réaction se précipite presque aussitôt. Le précipité est essoré, lavé avec un peu d'alcool froid et séché à 120°. Rendement: 2,4 gr., soit 90% de la théorie; p. de f. 145—148°.

On purifie le produit en le cristallisant plusieurs fois dans l'acide acétique glacial. Cristaux jaunâtres, fondant à 151—152°, assez peu solubles dans l'alcool, facilement dans l'acide acétique.

0,1605 gr. subst. ont donné 8,0 cm³ N₂ (12°, 698 mm)

C₁₆H₁₃O₃N Calculé N 5,24; trouvé N 5,48%

Le même produit se forme si l'on chauffe des quantités équimoléculaires de 4-méthyl-3-nitro-acétophénone et d'aldéhyde benzoïque en présence d'un peu de pipéridine pendant deux heures à 140°. Le rendement se monte à 70% de la théorie.

p-Diméthylamino-anile de l'aldéhyde 2-nitro-4-cinnamoyl-benzoïque (V).

On dissout dans un mélange de 100 cm³ d'acétone et de 150 cm³ d'alcool 10,7 gr. de 2-nitro-4-cinnamoyl-toluène et 6 gr. de p-nitroso-diméthylaniline, ajoute à la solution 6 gr. de carbonate de sodium calciné et chauffe le mélange à l'ébullition au réfrigérant à reflux. Au bout d'une heure la couleur de la solution passe du vert au brun rouge. Après 50 heures, on laisse refroidir, essore le précipité, le lave avec un peu d'alcool froid, puis à l'eau froide et de nouveau avec un peu d'alcool et le sèche à 50°. Rendement: 9 gr.

¹⁾ H. Gevelkoht, A. **221**, 323 (1883); P. Ruggli et H. Reichwein, Helv. **20**, 915 (1937).

²⁾ Cf. P. Ehrlich et F. Sachs, B. **32**, 2343 (1899).

La purification du produit se fait le mieux par voie chromatographique. On dissout 0,5 gr. de produit dans la quantité nécessaire de benzène froid, filtre de quelques impuretés, et soumet le filtrat à l'analyse chromatographique sur de l'oxyde d'aluminium. Après développement au benzène, le chromatogramme se compose, de haut en bas, de trois zones: noire, verdâtre et jaune-clair. Le produit de condensation se trouve contenu dans la zone supérieure; on l'en extrait par élution à l'acétone; on obtient, par évaporation du dissolvant, 0,35 gr. d'un produit noir que l'on purifie encore par cristallisation dans un mélange à volumes égaux d'alcool et d'acétone. Le rendement final en produit pur se monte à environ 38 % de la théorie.

Cristaux microscopiques noirs, commençant à se décomposer vers 210°, sans montrer de p. de f. net.

0,1135; 0,1702 gr. subst. ont donné 0,3010; 0,4500 gr. CO₂ et 0,0575; 0,0792 gr. H₂O
0,0840 gr. subst. ont donné 8,4 cm³ N₂ (23°, 696,3 mm)

C ₂₄ H ₂₁ O ₃ N ₃	Calculé C 72,14	H 5,30	N 10,53%
	Trouvé „ 72,33; 72,11	„ 5,67; 5,20	„ 10,57%

Les essais d'hydrolyse de cette azométhine en l'aldéhyde correspondant n'ont pas donné de résultat satisfaisant.

2-Nitro-1-styryl-4-cinnamoyl-benzène (VI).

Dans une éprouvette surmontée d'un tube réfrigérant on chauffe au bain de paraffine, à 190—200°, pendant trois heures, le mélange de 1,4 gr. de 2-nitro-4-cinnamoyl-toluène et de 0,7 gr. d'aldéhyde benzoïque additionné de quelques gouttes de pipéridine. Après refroidissement, on dissout la masse réactionnelle de couleur foncée et de consistance pâteuse dans la quantité nécessaire d'acide acétique glacial bouillant. Par refroidissement, une partie du produit de réaction se précipite en cristaux jaunes, tandis que la majeure partie se dépose sous la forme d'une masse résineuse. On sépare de cette dernière le précipité cristallin par décantation et obtient ainsi 0,3 gr. d'un produit microcristallin jaune de p. de f. 164—165°. Le rendement est de 16 % de la théorie.

3,050 mgr. subst. ont donné 0,109 cm³ N₂ (24°, 761 mm)

C₂₃H₁₇O₃N Calculé N 3,94; trouvé N 4,11%

Divers essais préliminaires ont montré que la température de 190—200° est la température optimum de réaction: à 170°, aucune réaction n'a lieu; si l'on effectue la condensation à 220°, on n'obtient aucun produit cristallisable.

Chlorure de l'acide 4-méthyl-3,5-dinitro-benzoïque (VII).

On chauffe à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant deux heures le mélange de 20 gr. d'acide 4-méthyl-3,5-dinitrobenzoïque et de 60 cm³ de chlorure de thionyle,

puis distille l'excès de chlorure de thionyle au bain-marie. Le résidu huileux se solidifie par refroidissement. On purifie le produit par cristallisation dans la ligroïne. Cristaux incolores fondant à 59—60°. Rendement: 75% de la théorie.

0,2578 gr. subst. ont donné 0,1503 gr. AgCl
 $C_8H_5O_5N_2Cl$ Calculé Cl 14,50; trouvé Cl 14,42%

4-Méthyl-3,5-dinitro-acétophénone (VIII).

On dissout 22 gr. d'ester acétylacétique dans 110 gr. d'éther absolu, ajoute par petites portions, tout en refroidissant, 3,7 gr. de sodium, puis chauffe le mélange à l'ébullition douce au réfrigérant à reflux jusqu'à disparition complète du métal. On ajoute ensuite, petit à petit, une solution de 42 gr. de chlorure de l'acide 4-méthyl-3,5-dinitro-benzoïque dans 85 gr. d'éther absolu. La réaction est assez rapide; on l'achève en chauffant sur le bain-marie au réfrigérant à reflux pendant deux heures. Après refroidissement, on traite la masse réactionnelle avec précaution par de l'eau, filtre d'un résidu assez notable, insoluble à la fois dans l'éther et dans l'eau, et acidule le filtrat par l'acide sulfurique dilué. On sèche la solution étherée sur du chlorure de calcium et distille le dissolvant. On traite ensuite le résidu huileux jaune foncé par 250 cm³ d'acide sulfurique dilué (un vol. d'acide concentré et deux vol. d'eau) et chauffe le mélange à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant dix heures. Après refroidissement, on extrait le produit de réaction à l'éther, lave la solution étherée avec une solution diluée de soude caustique et distille l'éther sur le bain-marie. Le résidu huileux, brun-foncé, se solidifie lentement mais ne cristallise dans aucun dissolvant. On le purifie par distillation dans le vide. La 4-méthyl-3,5-dinitro-acétophénone passe sous 15 mm à 198—200° sous la forme d'une huile faiblement jaunâtre qui se solidifie presque aussitôt. Rendement: 11 gr., soit 28% de la théorie.

Le produit distillé cristallise dans l'alcool méthylique ou dans l'éther. Petites aiguilles incolores fondant à 66—67°.

0,2713 gr. subst. ont donné 31,4 cm³ N₂ (20°, 693 mm)
 $C_9H_8O_5N_2$ Calculé N 12,50; trouvé N 12,30%

Phénylhydrazone de la 4-méthyl-3,5-dinitro-acétophénone.

A la solution de 1 gr. de 4-méthyl-3,5-dinitro-acétophénone dans la quantité nécessaire de benzène on ajoute une solution benzénique de 1 gr. de phénylhydrazine additionnée de quelques gouttes d'acide acétique glacial. Le mélange se colore aussitôt en rouge et la phénylhydrazone se précipite au bout de peu de temps. Rendement: 1 gr.

On purifie le produit par cristallisation dans l'acide acétique glacial. Bâtonnets orangés, fondant en se décomposant à 255°, quasi insolubles dans l'alcool et l'éther, assez peu solubles dans l'acide acétique, assez facilement dans le benzène.

0,1052 gr. subst. ont donné 17,6 cm³ N₂ (20°, 696 mm)
 $C_{15}H_{14}O_4N_4$ Calculé N 17,83; trouvé N 17,85%

2,6-Dinitro-4-cinnamoyl-toluène (IX).

On chauffe au bain de paraffine, à 140°, le mélange de 2,24 gr. de 4-méthyl-3,5-dinitro-acétophénone, 1,1 gr. d'aldéhyde benzoïque et 5 gouttes de pipéridine. Au bout de quelques minutes, la réaction s'amorce, assez violente, et le produit de condensation se sépare en cristaux jaunes. On maintient encore un quart d'heure à 140°, laisse refroidir et cristallise dans l'acide acétique glacial. Rendement: 1,8 gr., soit 58 % de la théorie.

On purifie le produit par une nouvelle cristallisation dans l'acide acétique. Courts bâtonnets de couleur jaune, fondant à 206—207°, presque insolubles dans l'alcool, facilement solubles dans l'acide acétique glacial bouillant. Leur solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge-clair, mais devient à la lumière rapidement brune, puis jaune foncé.

0,1515 gr. subst. ont donné 13,2 cm³ N₂ (19°, 690,6 mm)

C₁₆H₁₂O₅N₂ Calculé N 8,98; trouvé N 9,25%

On peut aussi obtenir le 2,6-dinitro-4-cinnamoyl-toluène de la manière suivante: On dissout à froid dans un peu d'alcool 0,5 gr. de 4-méthyl-3,5-dinitro-acétophénone et 0,3 gr. d'aldéhyde benzoïque et ajoute à la solution 0,5 cm³ d'une solution aqueuse de soude caustique à 10%; le mélange se colore en rouge et le produit de condensation se précipite aussitôt; on le purifie par cristallisation dans l'acide acétique; rendement: 0,5 gr.

2,6-Dinitro-1-styryl-4-cinnamoyl-benzène (X).

On chauffe au bain de paraffine, à 170°, pendant trois heures, le mélange de 1,12 gr. de 2,6-dinitro-4-cinnamoyl-toluène et de 0,5 gr. d'aldéhyde benzoïque additionné de quelques gouttes de pipéridine. Après refroidissement, on dissout la masse réactionnelle dans le moins possible d'acide acétique glacial bouillant. Le produit de condensation se précipite très lentement. Rendement: 0,3 gr.

Après une nouvelle cristallisation dans le benzène, le produit se présente en petits prismes jaunes fondant à 191°.

2,966 mgr. subst. ont donné 0,178 cm³ N₂ (24,5°, 761 mm)

C₂₃H₁₆O₅N₂ Calculé N 7,00; trouvé N 6,89%

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