

d'hydrogène et d'oxygène aux électrodes donnent lieu, lors de l'électrolyse prolongée, à divers effets desquels il résulte dans nos conditions, un lent déplacement de l'équilibre dans un sens favorable au dépôt jusqu'à épuisement des ions zinc dans la solution. Ce phénomène est particulièrement remarquable lors du dépôt du zinc sur des cathodes de nickel. Il se produit à des potentiels cathodiques bien supérieurs à ceux auxquels on pourrait s'attendre au dépôt complet. La courbe de dépôt sur nickel peut perdre jusqu'à l'allure qu'on lui connaît habituellement et présenter un point d'inflexion.

SOMMAIRE.

Nous avons étudié la cinétique du dépôt électrochimique du zinc pour des solutions dont les concentrations ont varié de 10^{-3} - à 10^{-9} -m., en utilisant des électrodes de nickel ou de plomb. La cuve d'électrolyse a été fixée de manière à présenter la même géométrie à chaque expérience. Le potentiel de la cathode a été maintenu constant à ± 1 mV, tandis que la température a été le plus souvent fixée à $\pm 0,2^\circ$. L'influence de la prépolarisation, du pH et du pouvoir oxydant de la solution a été mise en évidence. Une partie des résultats s'accorde avec ceux précédemment connus, l'autre au contraire en diffère profondément.

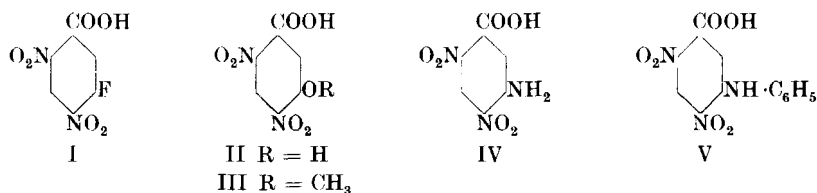
Laboratoire de Chimie Physique,
Electrochimie et Recherches Nucléaires,
Ecole Polytechnique – Université de Lausanne.

242. Nitration énergique des acides m- et p-fluorobenzoïques

par Henri Goldstein et André Giddey.

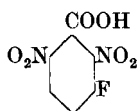
(9 X 54)

Par nitration énergique de l'acide m-fluorobenzoïque, nous avons obtenu l'acide dinitro-4,6-fluoro-3-benzoïque (I), accompagné d'une petite proportion de l'isomère 2,6 (VI).

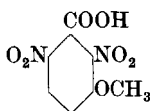


Dans ces composés, l'atome de fluor est très mobile; en traitant l'acide I, à la température ordinaire, respectivement par la soude

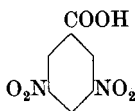
caustique diluée, la potasse caustique en solution méthanolique, l'ammoniaque et l'aniline, nous avons obtenu les composés II–V.



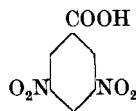
VI



VII



VIII



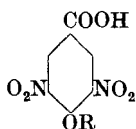
IX

De même, l'acide VI se transforme à froid en acide VII sous l'action de la potasse caustique en solution méthanolique.

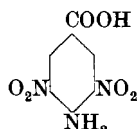
Les composés II–V et VII étaient tous connus et leur identification a permis d'établir les constitutions respectives des acides I et VI.

Dans les dérivés des acides I et VI, la mobilité de l'atome de fluor est aussi très grande; ainsi, en traitant les anilides de ces acides par la potasse caustique en solution méthanolique, nous avons obtenu les anilides des acides III et VII.

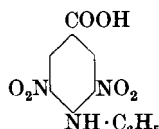
La nitration énergique de l'acide p-fluorobenzoïque nous a conduits à l'acide dinitro-3,5-fluoro-4-benzoïque (VIII), dans lequel la mobilité de l'atome de fluor est encore plus grande que dans les composés précédents. Sous l'action de l'eau bouillante ou d'un alcali dilué à froid, l'acide VIII donne l'acide IX; de même, avec la potasse caustique en solution méthanolique et éthanolique, l'ammoniaque et l'aniline, à la température ordinaire, on obtient respectivement les composés X–XIII.



X R = CH₃
 XI R = C₂H₅



XII



XIII

Les composés IX–XIII étaient tous connus et leur identification a prouvé l'exactitude de la constitution attribuée à l'acide VIII.

Dans le chlorure de l'acide VIII, l'atome de fluor est aussi mobile que celui de chlore; déjà à 0°, il est éliminé par l'action de l'alcool éthylique: on obtient l'ester éthylique de l'acide XI et il n'est pas possible de préparer par cette méthode l'ester de l'acide VIII; de même, l'action du gaz ammoniac sur le chlorure de l'acide VIII ne conduit pas à l'amide correspondante, mais à celle de l'acide XII.

Traitée par l'aniline, l'anilide de l'acide VIII échange son atome de fluor contre un groupe anilino et donne l'anilide de l'acide XIII.

Partie expérimentale.

Tous les F. ont été déterminés avec la platine chauffante de *Kofler* et sont donc corrigés. Les microanalyses ont été effectuées dans le laboratoire *Peisker-Ritter* à Brugg.

1. *Acide dinitro-4,6-fluoro-3-benzoïque (I)*. On dissout 2 g d'acide m-fluorobenzoïque¹⁾ dans 5 cm³ d'oléum à 3%, ajoute lentement par petites portions 5 cm³ d'acide azotique à 99% (d = 1,52), puis chauffe dans un bain d'huile maintenu à 150° et fait passer pendant 2 h un courant de trifluorure de bore (22 g au total). On laisse ensuite reposer à la glacière, ajoute 20 g de glace pilée en refroidissant, essore sur verre fritté, puis lave avec un peu d'acide sulfurique (concentré au début, puis de plus en plus dilué) et finalement avec un peu d'eau glacée. Rdt. 2,7 g (82%). Le produit obtenu est un mélange d'environ 9 p. d'acide dinitro-4,6-fluoro-3-benzoïque (I) et 1 p. d'isomère 2,6 (VI): voir plus loin. On sépare par cristallisation fractionnée dans le benzène, puis le toluène.

4,721 mg subst. ont donné 0,516 cm³ N₂ (23°; 726 mm)

C₇H₃O₆N₂F (230,11) Calculé N 12,18% Trouvé N 12,04%

Petites aiguilles incolores, F. 160–161°, très peu solubles à froid dans le tétrachlorure de carbone et le toluène, solubles dans le toluène bouillant, très solubles dans l'acétone et le dioxanne.

Chlorure. On chauffe à reflux 0,2 g d'acide dinitro-4,6-fluoro-3-benzoïque avec 8 cm³ de chlorure de thionyle et élimine le réactif en excès par distillation sous pression ordinaire, puis dans le vide; le résidu, liquide à la température ordinaire, se solidifie à la glacière. Rdt. 96%. Très soluble dans le benzène, peu soluble dans l'éther de pétrole.

Anilide. On dissout 0,25 g de chlorure dans 20 cm³ d'éther anhydre et ajoute goutte à goutte, en agitant énergiquement et en refroidissant au-dessous de 0°, 0,2 g d'aniline en solution dans 10 cm³ d'éther anhydre. On élimine par filtration le chlorhydrate d'aniline qui se dépose, lave avec un grand volume d'éther et évapore à sec; le résidu est encore traité par de l'acide chlorhydrique très dilué, afin d'extraire les dernières traces d'aniline. Rdt. 95%. On cristallise dans le toluène, en présence de noir animal.

3,501 mg subst. ont donné 0,431 cm³ N₂ (23°; 725 mm)

C₁₃H₈O₅N₃F (305,22) Calculé N 13,77% Trouvé N 13,54%

Longues aiguilles aplaties jaune clair, F. 197° (suintement dès 180°), insolubles dans l'eau, peu solubles dans le benzène et la ligroïne, solubles dans le toluène bouillant, très solubles dans l'acétone et le dioxanne.

2. *Acide dinitro-4,6-hydroxy-3-benzoïque (II)*. On laisse reposer 12 h à la température ordinaire une solution de 0,3 g d'acide dinitro-4,6-fluoro-3-benzoïque dans 2,5 cm³ de soude caustique 2-n., puis précipite par l'acide chlorhydrique concentré. Rdt. 63%. Le produit est identique à celui préparé à partir de l'acide chloré correspondant²⁾ (F. et F. du mélange).

3. *Acide dinitro-4,6-méthoxy-3-benzoïque (III)*. On dissout 0,4 g de potasse caustique dans 3 cm³ de méthanol absolu et introduit 0,5 g d'acide dinitro-4,6-fluoro-3-benzoïque; il se produit un dégagement de chaleur; on laisse reposer quelques heures à la température ordinaire, acidifie par l'acide chlorhydrique concentré, filtre pour éliminer le chlorure de potassium et concentre la solution. Rdt. 76%. On cristallise dans l'eau bouillante. Le produit est identique à celui préparé d'après *Tröger & Eicker*³⁾ (F. et F. du mélange).

Anilide. On dissout 0,06 g de dinitro-4,6-fluoro-3-benzanilide dans 3 cm³ de méthanol absolu, ajoute 1 cm³ d'une solution méthanolique de potasse caustique à 2% et laisse reposer 3 h à la température ordinaire; l'anilide cristallise. Rdt. 94%. On recristallise dans le benzène. Le produit est identique à celui préparé d'après *Tröger & Eicker*⁴⁾ (F. et F. du mélange).

¹⁾ Préparé d'après *Cohen*, Soc. 99, 1062 (1911); le m-fluorotoluène a été obtenu d'après *Schiemann*, B. 62, 1795 (1929).

²⁾ *Goldstein & Stamm*, Helv. 35, 1472 (1952). Voir aussi *Schmitt*, C. 1939 I, 2534; *Schaefer*, C. 1939 I, 2535.

³⁾ J. pr. [2] 116, 26 (1927).

⁴⁾ J. pr. [2] 116, 26 (1927).

4. *Acide dinitro-4,6-amino-3-benzoïque (IV)*. On introduit 0,4 g d'acide dinitro-4,6-fluoro-3-benzoïque dans 5 cm³ d'ammoniaque concentrée et laisse reposer 3 h à la température ordinaire; le sel d'ammonium de l'acide aminé se dépose; on essore, dissout dans un peu d'eau bouillante et met l'acide en liberté par l'acide chlorhydrique. Rdt. 62%. Le produit est identique à celui préparé à partir de l'acide chloré correspondant¹⁾ (F. et F. du mélange).

5. *Acide dinitro-4,6-anilino-3-benzoïque (V)* (acide dinitro-4,6-diphénylamine-carboxylique-3). On triture 0,8 g d'acide dinitro-4,6-fluoro-3-benzoïque avec 4 g d'aniline et laisse reposer 2 h à la température ordinaire, puis on traite par l'acide chlorhydrique dilué. Rdt. 99%. Le produit est identique à celui préparé à partir de l'acide chloré correspondant²⁾ (F. et F. du mélange).

6. *Acide dinitro-2,6-fluoro-3-benzoïque (VI)*. Obtenu en petite proportion à côté de l'isomère 4,6 (voir plus haut).

6,124 mg subst. ont donné 0,666 cm³ N₂ (23°; 727 mm)

C₇H₃O₆N₂F (230,11) Calculé N 12,18% Trouvé N 12,00%

Petites aiguilles incolores, F. 126–128° après fort suintement, très peu solubles à froid dans le benzène, le toluène et le tétrachlorure de carbone, solubles dans le benzène et le toluène bouillants, très solubles dans l'acétone et le dioxanne.

Chlorure. Obtenu à partir de l'acide dinitro-2,6-fluoro-3-benzoïque d'après la même méthode que l'isomère 4,6 (voir plus haut). Rdt. 93%. Le produit reste liquide à -10°; très soluble dans l'éther et le benzène, peu soluble dans l'éther de pétrole.

Anilide. Obtenue à partir du chlorure ci-dessus d'après la même méthode que l'isomère 4,6 (voir plus haut). Rdt. 88%. On cristallise dans le benzène ou le toluène.

4,978 mg subst. ont donné 0,627 cm³ N₂ (24°; 727 mm)

C₁₃H₈O₅N₃F (305,22) Calculé N 13,77% Trouvé N 13,85%

Fines aiguilles jaune clair, F. 168° déc., insolubles dans l'eau, peu solubles dans la ligroïne, solubles dans le benzène et le toluène bouillants, très solubles dans l'acétone et le dioxanne.

7. *Acide dinitro-2,6-méthoxy-3-benzoïque (VII)*. Obtenu à partir de l'acide dinitro-2,6-fluoro-3-benzoïque d'après la même méthode que l'isomère 4,6 (voir plus haut). Rdt. 76%. Le produit est identique à celui préparé d'après Tröger & Eicker³⁾ (F. et F. du mélange).

Anilide. Obtenue à partir de la dinitro-2,6-fluoro-3-benzanilide d'après la même méthode que l'isomère 4,6 (voir plus haut); on isole le produit par concentration de la solution. Rdt. 72%. Le produit est identique à celui préparé d'après Tröger & Eicker⁴⁾ (F. et F. du mélange).

8. *Acide dinitro-3,5-fluoro-4-benzoïque (VIII)*. On dissout 2 g d'acide p-fluorobenzoïque⁵⁾ dans 25 cm³ d'oléum à 3%, ajoute par petites portions 11 cm³ d'acide azotique à 99% (d = 1,52), puis chauffe dans un bain d'huile maintenu à 160° et fait passer pendant 30 min. 20–22 g de trifluorure de bore. Par repos à la glacière, l'acide dinitré cristallise; on essore sur verre frotté, puis lave avec un peu d'acide sulfurique (concentré au début, puis de plus en plus dilué) et finalement avec un peu d'eau glacée. Rdt. 2,7 g (82%). On purifie par cristallisation dans le xylène ou sublimation dans le vide.

2,631 mg subst. ont donné 0,294 cm³ N₂ (23°; 729 mm)

C₇H₃O₆N₂F (230,11) Calculé N 12,18% Trouvé N 12,36%

Paillettes jaune or, F. 220–222° (sublimation vers 180°, première fusion peu nette vers 200°, puis resolidification), peu solubles dans le benzène, la ligroïne et le tétrachlorure de carbone, solubles dans le toluène bouillant, très solubles dans le xylène bouillant, l'acétone et le dioxanne.

¹⁾ Loc. cit. Voir aussi *Giua*, G. **45**, I, 357 (1915).

²⁾ Loc. cit.

³⁾ Loc. cit., p. 31.

⁴⁾ Loc. cit., p. 33.

⁵⁾ Préparé d'après *Cohen*, Soc. **99**, 1062 (1911); le p-fluorotoluène a été obtenu d'après *Balz & Schiemann*, B. **60**, 1188 (1927),

Chlorure. Obtenu à partir de l'acide dinitro-3,5-fluoro-4-benzoïque d'après la méthode décrite pour l'isomère dinitro-4,6-fluoro-3 (voir plus haut). Le produit ne tarde pas à se solidifier. Rdt. 97%. On cristallise dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Aiguilles jaunes, F. 86–87°, très solubles dans l'acétone et le benzène, peu solubles dans l'éther de pétrole.

Anilide. Obtenue à partir du chlorure ci-dessus d'après la méthode décrite pour l'isomère dinitro-4,6-fluoro-3 (voir plus haut). Rdt. 81%. On cristallise dans le benzène, en présence de noir animal.

2,327 mg subst. ont donné 0,288 cm³ N₂ (22°, 729 mm)
 C₁₃H₄O₅N₂F (305,22) Calculé N 13,77% Trouvé N 13,74%

Aiguilles aplaties et paillettes orangées, F. 215–216° (sublimation partielle à partir de 200°), peu solubles dans le benzène froid et la ligroïne, solubles dans le benzène bouillant et le toluène, très solubles dans l'acétone et le dioxanne.

9. *Acide dinitro-3,5-hydroxy-4-benzoïque (IX).* On introduit 0,2 g d'acide dinitro-3,5-fluoro-4-benzoïque dans 2 cm³ de soude caustique 2-n., laisse reposer la solution 5 min. à la température ordinaire, puis précipite par l'acide chlorhydrique concentré. Rdt. quantitatif. Le produit est identique à celui préparé d'après *Salkowski*¹⁾ (F. et F. du mélange).

10. *Acide dinitro-3,5-méthoxy-4-benzoïque (X).* On dissout 0,2 g d'acide dinitro-3,5-fluoro-4-benzoïque dans 4 cm³ de méthanol absolu, ajoute 2 cm³ d'une solution méthanolique de potasse caustique à 6%, laisse reposer 30 min. à la température ordinaire, puis précipite par l'acide chlorhydrique. Rdt. 99%. On cristallise par dissolution dans le méthanol, en présence de noir animal, et addition d'eau. Le produit est identique à celui préparé d'après *Ullmann*²⁾ (F. des deux échantillons et de leur mélange: 178°; d'après la littérature: F. 181°).

11. *Acide dinitro-3,5-éthoxy-4-benzoïque (XI).* On remplace dans la préparation précédente le méthanol par l'éthanol. Les propriétés correspondent aux données d'*Ullmann*²⁾.

Ester éthylique. On laisse réagir 30 min., en refroidissant avec de la glace, 0,2 g de chlorure de dinitro-3,5-fluoro-4-benzoyl avec 2 cm³ d'éthanol absolu, puis on précipite par addition d'eau glacée. Rdt. 75%. Les propriétés correspondent aux données de *Salkowski*³⁾.

12. *Acide dinitro-3,5-amino-4-benzoïque (XII).* On introduit 0,2 g d'acide dinitro-3,5-fluoro-4-benzoïque dans 2 cm³ d'ammoniaque 2-n. et laisse reposer la solution à la température ordinaire; le sel d'ammonium de l'acide aminé ne tarde pas à se déposer sous forme de fines aiguilles jaunes; on met l'acide en liberté par l'acide chlorhydrique. Rdt. 92%. Le produit est identique à celui préparé d'après *Salkowski*⁴⁾ (F. et F. du mélange).

Amide. On dissout 0,7 g de chlorure de dinitro-3,5-fluoro-4-benzoyl dans 200 cm³ d'éther anhydre, refroidit à 0° et fait passer un courant de gaz ammoniac sec; la substance se dépose. Rdt. 92%. Le produit est identique à celui préparé d'après *Lindemann & Wessel*⁵⁾ (F. et F. du mélange).

13. *Acide dinitro-3,5-anilino-4-benzoïque (XIII)* (acide dinitro-2,6-diphénylamine-carboxylique-4). On laisse réagir 2 h à la température ordinaire 0,3 g d'acide dinitro-3,5-fluoro-4-benzoïque avec 1,4 g d'aniline, puis traite par l'acide chlorhydrique dilué. Rdt. 95%. Le produit est identique à celui préparé d'après *Jackson & Ittner*⁶⁾ (F. des deux échantillons et de leur mélange).

Anilide. On chauffe 5 min. au bain-marie 0,06 g de dinitro-3,5-fluoro-4-benzanilide avec 2 cm³ d'aniline, puis on traite par l'acide chlorhydrique dilué. Rdt. 84%. On cristallise dans l'éthanol.

4,805 mg subst. ont donné 0,657 cm³ N₂ (22°, 716 mm)
 C₁₉H₁₄O₅N₄ (378,33) Calculé N 14,81% Trouvé N 14,91%

Aiguilles aplaties et paillettes orangées, F. 217,5° (première fusion vers 117°, puis resolidification), peu solubles dans l'éthanol froid, solubles dans l'éthanol et le benzène bouillants, très solubles dans l'acétone et le dioxanne.

1) A. 367, 350 (1909).

2) A. 366, 94 (1909).

3) A. 163, 48 (1872).

4) A. 163, 57 (1872).

5) B. 58, 1224 (1925).

6) B. 28, 3064 (1895).

Nous avons obtenu un produit identique (F. et F. du mélange) en traitant 0,1 g de chlorure de dinitro-3,5-anilino-4-benzoyl¹⁾, en solution benzénique, par 0,06 g d'aniline; après évaporation à sec, on lave avec de l'acide chlorhydrique dilué. Rdt. 68%.

RÉSUMÉ.

La nitration énergique de l'acide m-fluorobenzoïque conduit à un mélange des acides dinitro-4,6-fluoro-3-benzoïque (produit principal) et dinitro-2,6-fluoro-3-benzoïque; celle de l'acide p-fluorobenzoïque donne l'acide dinitro-3,5-fluoro-4-benzoïque. Dans ces acides dinitrés et leurs dérivés, l'atome de fluor est très mobile.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

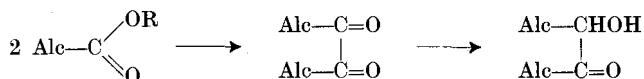
243. Action du sodium sur les phénylimino-éthers.

I. Condensation des éthers phénylimino-benzoïques

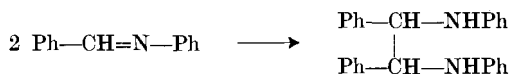
par Roland Jaunin et Gabriel Séchaud.

(11 X 54)

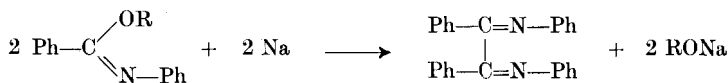
On sait depuis longtemps que les esters aliphatiques se condensent sous l'action du sodium en milieu indifférent pour donner des dicétones qui sont transformées à leur tour en acyloïnes²⁾:



D'autre part, la réaction entre les aniles et le sodium en milieu indifférent est également bien connue³⁾; on obtient suivant les cas, soit l'amine secondaire correspondante, soit un produit de condensation. Dans le cas de la benzylidène-aniline, il ne se forme que le produit de condensation, le dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane:



Nous avons constaté qu'une réaction du même type est également réalisable à partir des éthers phénylimino-benzoïques; c'est ainsi que sous l'action du sodium en milieu indifférent, ces composés peuvent se condenser en donnant du benzile-dianile:



¹⁾ Lindemann & Wessel, B. 58, 1228 (1925).

²⁾ Cf. S. M. McElvain, The Acyloins, Org. React. 4, 256 (1948).

³⁾ W. Schlenk & E. Bergmann, A. 463, 281 (1928).