

1. Etude de quelques émolacylates diéniques et leur utilisation dans une méthode générale de synthèse d'anhydrides phtaliques substitués

par **Pierre-Yves Blanc**

(11 X 60)

L'acylation de la forme énolique de composés carbonylés non saturés en α, β stabilise ces formes diéniques conjuguées. Ces diènes peuvent subir des synthèses de DIELS-ALDER. Suivant le philodiène utilisé, on obtient ainsi par exemple des tétrahydrobenzaldéhydes, des acides tétrahydrobenzoïques, des acides tétrahydro-phtaliques.

La désacyloxylation de ces derniers composés conduit ensuite aux dérivés cyclo-diéniques correspondants. Ceux-ci peuvent ensuite, à leur tour, être employés comme point de départ dans la synthèse de composés plus complexes encore.

Bien que cette voie ouvre un vaste champ d'application et de multiples possibilités synthétiques qui méritent un intérêt particulier, les recherches effectuées dans ce domaine ont été peu nombreuses jusqu'à présent.

Ainsi, le premier émolacétate d'aldéhyde non saturé en α, β , celui du citral, a déjà été décrit par SEMMLER & SCHOSSBERGER¹⁾ en 1911. Mais ce n'est qu'en 1938²⁾ que l'on décrit pour la première fois une synthèse diénique entre un émolacylate et un philodiène. Il s'agit de la réaction de l'émolacétate du crotonal avec l'anhydride maléique et avec la naphtoquinone. En 1947, WICHTERLE & HUDLICKY³⁾ font réagir l'émolacétate du crotonal avec l'acroléine et le crotonal et étudient, pour la première fois, le problème de la désacétoxylation des composés d'addition obtenus.

Trois ans plus tard, FLAIG⁴⁾ étudie l'action de l'anhydride maléique, de la p-benzoquinone et de l' α -naphtoquinone sur l'émolacétate du crotonal et les conditions de désacétoxylation, tandis que ADAMS & MOJE⁵⁾, en 1952, choisissent comme philodiène le p-quinone-, resp. naphtoquinone-1,4-dibenzènesulfonimide. Signalons encore l'étude de ALDER & SCHUMACHER⁶⁾ concernant l'action de l'acide acrylique sur l'émolacétate du crotonal également.

Dans le but de compléter les études effectuées jusqu'à présent, nous avons préparé plusieurs émolacylates (émolacétates, émolpropionates et émolbutyrates), dont nous avons étudié les conditions de formation, le comportement à l'hydrogénation catalytique et les spectres d'absorption UV. Dans une deuxième partie de notre travail, nous examinerons l'addition de l'anhydride maléique à ces émolacylates diéniques, ainsi que la désacétoxylation et la déshydrogénation simultanées des produits d'addition, ce qui permet de parvenir directement aux composés aromatiques correspondants, c'est-à-dire aux anhydrides phtaliques substitués.

¹⁾ F. W. SEMMLER & E. SCHOSSBERGER, Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 991 (1911).

²⁾ I. G. FARBENINDUSTRIE A.G. (H. VOLLMANN, F. SCHLOFFER & W. OSTROWSKI), br. allemand 739,438 (Chem. Zbl. 1944 I, 184); L. RAPPEN, J. prakt. Chem. [2] 157, 177 (1941).

³⁾ O. WICHTERLE & M. HUDLICKY, Coll. Trav. chim. Tchécosl. 12, 564, 572 (1947).

⁴⁾ W. FLAIG, Liebigs Ann. Chem. 568, 1 (1950).

⁵⁾ R. ADAMS & W. MOJE, J. Amer. chem. Soc. 74, 2593 (1952).

⁶⁾ K. ALDER & M. SCHUMACHER, Liebigs Ann. Chem. 565, 148 (1949).

a) *Spectres d'absorption UV. et comportement à l'hydrogénation catalytique de quelques composés carbonylés non saturés en α, β .* Les bandes d'absorption et les $\log \epsilon$ correspondants des aldéhydes et cétones du tableau I ont été déterminés après purification par rectification finale sur colonne WIDMER dans une atmosphère d'azote et en présence de carbonate de sodium.

Tableau I. *Bandes d'absorption UV. de quelques aldéhydes et cétones non saturés en α, β (solvant: heptane)*

Composé	λ_{\max} ($\log \epsilon_{\max}$)
crotonal	330 m μ (1,38), 212 m μ (4,17)
aldéhyde tiglique	321 (1,45), 222 (4,20)
méthyl-2-pentène-2-al	327 (1,49), 222 (4,24)
éthyl-2-hexène-2-al	326 (1,46), 224 (4,19)
éthyl-5-nonène-3-one-2	324,5 (1,58), 219 (4,19)
éthyl-5-nonadiène-3, 5-one-2	271 (4,38)

A la semimicrohydrogénation catalytique, à température et pression ordinaires, dans l'acide acétique et en présence de Pd/charbon actif, il y a rapidement saturation des doubles liaisons. La fonction carbonyle reste pratiquement intacte. Les composés saturés ont été identifiés à l'aide de leurs dinitro-2,4-phénylhydrazones. L'hydrogénation de la fonction carbonyle peut également être obtenue, à condition d'introduire dans le milieu réactionnel une nouvelle charge de catalyseur frais après l'hydrogénation des doubles liaisons.

b) *Synthèse d'énolacylates à partir de composés carbonylés non saturés en α, β .* Les esters de la forme énolique des aldéhydes et cétones peuvent être obtenus par acylation des dérivés carbonyliques au moyen de plusieurs agents: anhydrides aliphatiques à l'ébullition et en présence du sel alcalin correspondant⁷⁾ ou d'un catalyseur acide (acide sulfurique, acide p-toluènesulfonique)⁸⁾⁹⁾, cétène⁹⁾¹⁰⁾ ou acétate d'isopropényle⁹⁾¹¹⁾.

Dans le cas des aldéhydes que nous avons choisis, le schéma de réaction général se présente ainsi:

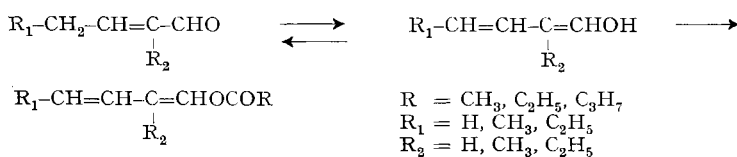
⁷⁾ F. W. SEMMLER, Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 584, 1161, 2014 (1909); O. WICHTERLE & M. HUDLICKY, Coll. Trav. chim. Tchécosl. 12, 564 (1947); P. BEDOUKIAN, J. Amer. chem. Soc. 66, 1325 (1944); W. FLAIG, Liebigs Ann. Chem. 568, 1 (1950); A. RISER, Bull. Soc. chim. France 1953, 570; M. CRAWFORD & W. T. LITTLE, J. chem. Soc. 1959, 722.

⁸⁾ LONZA A.G. (A. PERRET & A. V. BEZARD), br. suisse 313998 (Chem. Zbl. 1957, 6280); EASTMAN KODAK Co. (J. B. DICKEY & C. G. STUCKWISCH), br. américain 2432394 (Chem. Abstr. 42, 2612 h (1948)).

⁹⁾ F. G. YOUNG, F. C. FROSTICK, J. J. SANDERSON & C. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. 72, 3635 (1950).

¹⁰⁾ H. J. HAGEMeyer, Ind. Eng. Chemistry 41, 765 (1949); PURDUE RESEARCH FOUNDATION (B. H. GWYNN & E. F. DEGERING), br. américain 2383965 (Chem. Abstr. 40, 346⁶ (1946)); PURDUE RESEARCH FOUNDATION (E. F. DEGERING), br. américain 2466655 (Chem. Abstr. 43, 7505 d (1949)).

¹¹⁾ H. J. HAGEMeyer & D. C. HULL, Ind. Eng. Chemistry 41, 2920 (1949); EASTMAN KODAK Co. (D. C. HULL & A. H. AGETT), br. américain 2482066 (Chem. Abstr. 44, 2552h (1950)); CARBIDE & CARBON CHEMICALS CORP. (W. M. QUATTLEBAUM & C. A. NOFFSINGER), br. américain 2467095 (Chem. Abstr. 43, 5795 g (1949)).



Au tableau II sont énumérés les éno-lacylates que nous avons synthétisés en chauffant à ébullition un mélange de l'aldéhyde avec un excès d'anhydride d'un acide aliphatique (anhydride acétique: R = CH₃; anhydride propionique: R = C₂H₅; anhydride butyrique: R = C₃H₇), en présence d'acide sulfurique conc. ou d'acide p-toluènesulfonique (parfois nous avons opéré en présence du sel de potassium ou sodium correspondant).

Tableau II. Quelques éno-lacylates d'aldéhydes non saturés en α, β

Enolacylates Nom et formule	Constantes Eb., d_4 et n_D	Rendement
<i>acétoxy-1-butadiène-1,3</i> Enolacétate du crotonal $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{R}_2}{\text{C}}=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$	Eb. 57,8°/40 Torr $d_4^{20} = 0,9508$ $n_D^{20} = 1,4622$	35%
<i>acétoxy-1-méthyl-2-butadiène-1,3</i> Enolacétate de l'aldéhyde tiglique $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{R}_2}{\text{C}}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$	Eb. 94-94,5°/100 Torr $d_4^{23} = 0,9452$ $n_D^{23} = 1,4679$	10,8%
<i>acétoxy-1-méthyl-2-pentadiène-1,3</i> Enolacétate du méthyl-2-pentène-2-al $\text{CH}_3-\text{CH}=\underset{\text{R}_2}{\text{C}}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$	Eb. 82°/20 Torr $d_4^{22} = 0,9562$ $n_D^{22} = 1,4778$	50%
<i>acétoxy-1-éthyl-2-hexadiène-1,3</i> Enolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\underset{\text{R}_2}{\text{C}}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$	Eb. 86,5-87°/9 Torr $d_4^{21} = 0,9148$ $n_D^{21} = 1,4778$	48-93%
<i>propionoxy-1-éthyl-2-hexadiène-1,3</i> Enolpropionate de l'éthyl-2-hexène-2-al $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\underset{\text{R}_2}{\text{C}}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CH}-\text{OCOC}_2\text{H}_5$	Eb. 104,5-105°/13 Torr $d_4^{20} = 0,9021$ $n_D^{20} = 1,4760$	71,5%
<i>butyroxy-1-éthyl-2-hexadiène-1,3</i> Enolbutyrate de l'éthyl-2-hexène-2-al $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\underset{\text{R}_2}{\text{C}}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CH}-\text{OCOC}_3\text{H}_7$	Eb. 119,5-120°/13 Torr $d_4^{20} = 0,9019$ $n_D^{20} = 1,4716$	68%

En outre (v. Tableau III), nous avons préparé les éno-lacétates de l'éthyl-5-nonène-3-one-2 et de l'éthyl-5-nonadiène-3,5-one-2 en chauffant ces cétones à ébullition avec l'anhydride acétique, en présence d'acide p-toluènesulfonique. L'emplacement des doubles liaisons dans les dérivés obtenus n'a pas été déterminé.

Dans le cas de la préparation de l'éno-lacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al on obtient, à côté du produit principal, une quantité variable du diacétate de la forme hydratée

de l'aldéhyde. Le meilleur rendement en diacétoxy-1,1-éthyl-2-hexène-2 (38%) a été obtenu lors de l'utilisation d'un grand excès d'anhydride acétique (6 moles pour 1 mole d'aldéhyde) et d'une faible quantité d'acide p-toluènesulfonique (env. 1/10

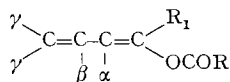
Tableau III. *Enolacétates de deux cétones non saturées en α , β*

<i>Enolacétates</i> Nom et formule	<i>Constantes</i> Eb., d_4 , n_D	<i>Rendement</i>
<p>acétoxy-2-éthyl-5-nonadiène-2,4 (1,3) Enolacétate de l'éthyl-5-nonène-3-one-2</p> $C_4H_9-C(C_2H_5)=CH-CH=C-CH_3$ $\qquad\qquad\qquad $ $\qquad\qquad\qquad OCOCH_3$ <p>ou</p> $C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH=CH-C=CH_2$ $\qquad\qquad\qquad $ $\qquad\qquad\qquad OCOCH_3$	<p>Eb. 126–127°/12 Torr $d_4^{22,5} = 0,9002$ $n_D^{22,5} = 1,4752$</p>	40%
<p>acétoxy-2-éthyl-5-nonatriène-2,4,6 (1, 3, 5) Enolacétate de l'éthyl-5-nonadiène-3, 5-one-2</p> $C_2H_5-CH=CH-C=CH-CH=C-CH_3$ $\qquad\qquad\qquad \qquad\qquad\qquad $ $\qquad\qquad\qquad C_2H_5 \qquad\qquad\qquad OCOCH_3$ <p>ou</p> $C_2H_5-CH_2-CH=C-CH=CH-C=CH_2$ $\qquad\qquad\qquad \qquad\qquad\qquad $ $\qquad\qquad\qquad C_2H_5 \qquad\qquad\qquad OCOCH_3$	<p>Eb. 139–140°/13 Torr $d_4^{22} = 0,9261$ $n_D^{22} = 1,5190$</p>	27%

de la quantité utilisée dans la préparation des enolacétates). Chauffé avec de l'acide p-toluènesulfonique, le diacétate est transformé en enolacétate par élimination d'une molécule d'acide acétique.

Le chauffage de l'enolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al pendant 20–30 heures à env. 180° donne le dimère correspondant avec un rendement de 25–30%. Ce dernier composé résulte vraisemblablement d'une synthèse diénique où une molécule réagit comme diène et l'autre comme philodiène¹²).

c) *Spectres d'absorption UV. des enolacétates diéniques.* A l'exception de l'enolacétate de l'éthyl-5-nonadiène-3, 5-one-2 à trois doubles liaisons conjuguées, tous les enolacétates mentionnés sont caractérisés par deux doubles liaisons conjuguées. Comme dans le cas du butadiène-1, 3, on observe une seule bande d'absorption dans l'UV. (intervalle: 200–350 μ), qui, par rapport à celle du butadiène, est déplacée vers le visible sous l'effet bathochrome de la fonction acyloxy et des groupes alcoyles. En admettant un effet bathochrome de 15 μ pour la fonction acyloxy (–OCOR) et de 5 μ par groupe alcoyle en position α , β ou γ , on calcule pour le maximum d'absorption de nos enolacétates diéniques conjugués du type:



à partir de la bande du butadiène des positions qui s'écartent de moins de 2 μ des valeurs observées (v. Tableau IV).

¹²) K. ALDER, J. HAYDN & W. VOGT, Chem. Ber. 86, 1302 (1953); K. ALDER & W. VOGT, Liebig's Ann. Chem. 570, 190 (1950); K. ALDER & J. HAYDN, *ibid.* 570, 201 (1950); C. S. MARVEL & N. O. BRACE, J. Amer. chem. Soc. 77, 37 (1949).

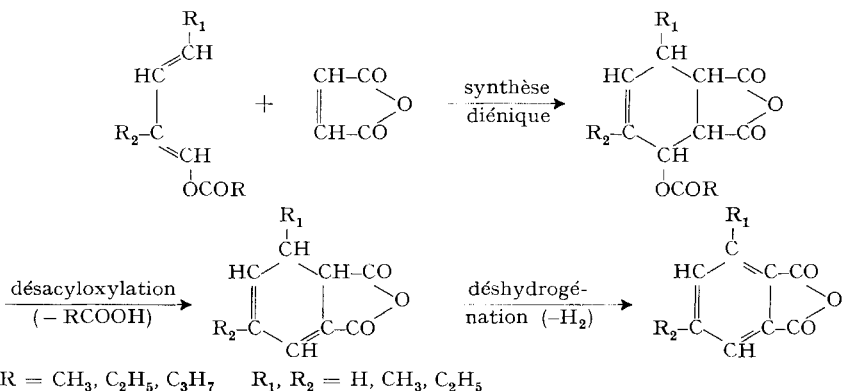
d) *Hydrogénation catalytique des émolacylates.* A l'hydrogénation catalytique (catalyseur: Pd/charbon actif, solvant: acide acétique, température et pression ordinaires) il y a rapidement saturation des doubles liaisons des émolacylates, suivie d'une hydrogénolyse partielle (remplacement de $-\text{OCOR}$ par H)¹⁵ allant de 30% pour l'émol-

Tableau IV. *Maximums d'absorption UV. de quelques émolacylates, calculés par rapport au maximum du butadiène et observés (solvant: heptane)*

Composé	Effet bathochrome de			λ_{max}	
	fonction acyloxy (nombre) $m\mu$	groupe alcoyle (pos.; nombre) $m\mu$	total $m\mu$	calculé $m\mu$	observé $m\mu$ (log ϵ)
butadiène-1, 3 ¹³)	— —	— —	—	—	217 (4,32)
enolacétate crotonal	(1) 15	— —	15	232	232 (4,34)
enolacétate aldéhyde tiglique	(1) 15	(α ; 1) 5	20	237	237 (4,32)
enolacétate méthyl-2-pentène-2-al	(1) 15	(α , γ ; 2) 10	25	242	240 (4,28)
enolacétate éthyl-2-hexène-2-al	(1) 15	(α , γ ; 2) 10	25	242	242,5 (4,32)
enolpropionate éthyl-2-hexène-2-al	(1) 15	(α , γ ; 2) 10	25	242	242,5 (4,37)
enolbutyrate éthyl-2-hexène-2-al	(1) 15	(α , γ ; 2) 10	25	242	243 (4,37)
enolacétate éthyl-5-nonène-3-one-2	(1) 15	(γ , γ ; 2) 10	25	242	242 (4,38)
diacétoxy-1, 4-butadiène-1, 3 ¹⁴)	(2) 30	— —	30	247	246

acétate de l'éthyl-5-nonène-3-one-2 à env. 60% pour l'enolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al.

e) *Synthèse d'anhydrides phtaliques substitués à partir des émolacylates.* Les émolacylates d'aldéhydes non saturés en α, β possèdent deux doubles liaisons conjuguées, ce qui permet leur utilisation dans des synthèses diéniques. Par addition d'anhydride maléique on obtient des anhydrides tétrahydrophtaliques substitués. Par désacyloxylation suivie de déshydrogénation on passe aux anhydrides phtaliques substitués correspondants. Le schéma ci-dessous représente les cas que nous avons étudiés:



¹³) A. SMAKULA, *Angew. Chem.* 47, 657 (1934).

¹⁴) Thèse J. HEIMANN-TROSIEN, Braunschweig 1957.

¹⁵) A. RISER, *Bull. Soc. chim. France* 1953, 570; A. B. BOESE & R. T. MAJOR, *J. Amer. chem. Soc.* 56, 949 (1934); H. H. INHOFFEN, G. STOECK, G. KÖLLING & U. STOECK, *Liebigs Ann. Chem.* 568, 52 (1950).

Après différents essais, nous avons choisi le mode opératoire général suivant: on chauffe à ébullition pendant 2 à 6 heures des quantités équimolaires d'énolacylates d'aldéhydes non saturés en α, β et d'anhydride maléique, dans un solvant inerte tel que le benzène, le toluène, etc. Ensuite on chasse le solvant par distillation sous pression réduite au bain-marie, ajoute de la pyridine (env. 50 ml pour 0,1 mole de substance) et chauffe à reflux 24–36 heures. Il se produit alors, à la fois, une désacyloxylation et une déshydrogénation. On chasse ensuite sous pression réduite au bain-marie la pyridine et l'acide aliphatique formé par désacyloxylation (on peut vérifier le degré de la désacyloxylation par titrage de l'acide à côté de la pyridine dans le distillat). Le produit brut est purifié par recristallisation dans un solvant approprié (p. ex. ligroïne), par sublimation sous pression réduite (env. 110–180°/10 Torr) ou par distillation.

Les anhydrides phtaliques synthétisés par cette voie figurent au tableau V.

Tableau V. *Quelques anhydrides phtaliques substitués obtenus à partir d'énolacylates d'aldéhydes non saturés en α, β*

<i>Enolacylate</i>	<i>Anhydride phtalique substitué</i>	<i>Constantes/Rendement</i>
<i>crotonal</i> énolacétate	<i>anhydride phtalique</i>	F. 130,5–131°, subl. 105–115°/10 Torr. Recrist.: ligroïne/benzène. Litt. ¹⁶⁾ , F. 131,2°. Rendement: 68%. Acide: F. 204–206°/H ₂ O, déc. Litt. ¹⁷⁾ , F. 196–199°.
<i>aldéhyde tiglique</i> énolacétate	<i>anhydride méthyl-4-phtalique</i>	F. 92,5–93°, Eb. 140–142°/12 Torr, subl. 165–175°/10 Torr. Recrist.: ligroïne. Litt. ¹⁸⁾ , F. 92–93°. Rendement: 59,5%. Acide: F. 151–151,5°/H ₂ O. Litt. ¹⁹⁾ , F. 150,5°.
<i>méthyl-2-pentène-2-al</i> énolacétate	<i>anhydride diméthyl-3,5-phtalique</i>	F. 115,5–116°, subl. 120–130°/10 Torr. Recrist.: ligroïne. Litt. ¹⁹⁾ , F. 116°. Rendement: 64%. Acide: F. 182–183°/H ₂ O, déc. Litt. ²⁰⁾ , F. 183°.
<i>éthyl-2-hexène-2-al</i> a) énonacétate b) énonpropionate c) énonbutyrate	<i>anhydride diéthyl-3,5-phtalique</i>	F. 57,5°, Eb. 95–97°/0,05 Torr, subl. 160–170°/10 Torr. Recrist.: ligroïne. Rendement: a) 84% b) 76% c) 74% Acide: F. 176–177°/H ₂ O, déc.

A partir de l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al nous avons obtenu l'anhydride diéthyl-3,5-phtalique par d'autres procédés encore, également susceptibles d'être généralisés. Ainsi, on l'obtient par addition diénique à l'acide acétylénedicarboxylique, suivie de désacétoxylation par la pyridine et distillation du produit obtenu. Un autre

¹⁶⁾ E. VAN DE STADT, Z. physikal. Chem. 41, 359 (1902).

¹⁷⁾ W. BRAREN & E. BUCHNER, Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 982 (1901).

¹⁸⁾ A. ESCHENMOSER & H. SCHINZ, Helv. 33, 171 (1950).

¹⁹⁾ G. T. MORGAN & E. A. COULSON, J. chem. Soc. 1929, 2551.

²⁰⁾ O. KRUBER & R. OBERKOBUSCH, Chem. Ber. 84, 826 (1951).

procédé consiste à remplacer dans la synthèse diénique à partir de l'énolacétate et l'anhydride maléique, la pyridine par l'acide acétique, en présence de Pd/charbon actif; au bout de deux heures de chauffage la désacyloxylation et la déshydrogénation sont complètes. Enfin, nous avons remplacé la pyridine par l'acétate de sodium et chauffé pendant quelques minutes à 140–160°, ensuite déshydrogéné par le soufre et distillé le produit obtenu.

f) *Dérivés d'anhydrides phtaliques substitués*. Afin de vérifier la structure des anhydrides phtaliques obtenus, nous les avons soumis aux transformations suivantes.

Par décarboxylation à température élevée avec un excès de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ²¹⁾, dont l'effet peut être amélioré par addition de poudre de Fe ou de Cu, on obtient des (poly)alcoyl-benzènes, oxydés par KMnO_4 ²²⁾ en acides benzène-(poly)carboxyliques correspondants. Leurs esters méthyliques résultent du traitement soit des acides par le diazométhane²³⁾, soit de leurs sels d'argent par le CH_3I dans le benzène²⁴⁾.

Lorsqu'on chauffe les acides phtaliques, en présence de poudre de Cu fraîchement préparée et d'eau, en tube scellé plusieurs heures à 200–250°, il se produit une hémidécarboxylation seulement²⁴⁾. On obtient ainsi des acides benzoïques substitués. Leur structure a été déterminée par oxydation permanganique en acides benzène-(poly)carboxyliques et estérification de ceux-ci par le diazométhane.

Par l'oxydation des anhydrides phtaliques par KMnO_4 ou l'acide nitrique, en tube scellé²⁵⁾, on parvient à des acides benzène-(poly)carboxyliques qui ont été identifiés à l'aide de leurs esters méthyliques.

Tableau VI. *Bandes d'absorption UV. de quelques anhydrides phtaliques substitués par des groupes alcoyles (solvant: heptane)*

Composé	Bande A	Bande B λ_{max} (log ϵ_{max})	Bande C
acide benzoïque ²⁶⁾	202 m μ (3,90)	228 m μ (4,00)	271 m μ (2,88) 279 (2,74)
anhydride phtalique	210,5 (4,58)	245 (3,74)	286 (3,38) 295 (3,44)
anhydride méthyl-4-phtalique	217 (4,63)	255 (3,72)	289 (3,29) 299 (3,38)
anhydride diméthyl-3,5-phtalique	220 (4,60)	257,5 (3,70)	298,5 (3,47) 310 (3,56)
anhydride diéthyl-3,5-phtalique	221 (4,63)	259 (3,75)	299 (3,49) 310 (3,55)
anhydride diméthyl-4,5-phtalique	222 (4,60)	263 (3,64)	289 (3,23) 300 (3,17)

²¹⁾ C. MARIIGNAC, Liebigs Ann. Chem. 42, 215 (1842); E. MITSCHERLICH, *ibid.* 9, 39 (1834).

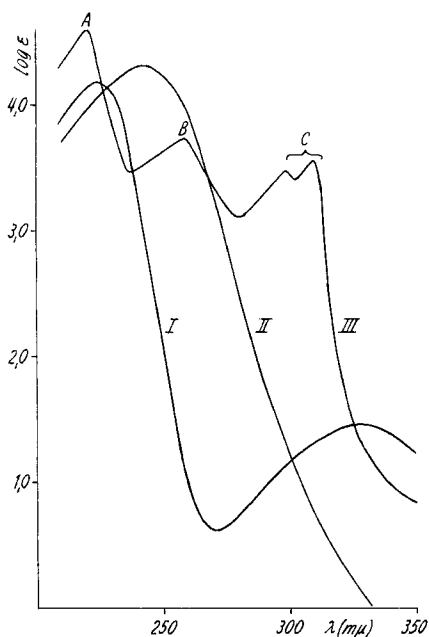
²²⁾ F. ULLMANN & J. B. UZBACHIAN, Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 1797 (1903); G. M. BENNETT & R. L. WAIN, J. chem. Soc. 1936, 1108; J. M. VAN DER ZANDEN & G. DE VRIES, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 67, 998 (1948).

²³⁾ L. I. SMITH & G. D. BYRKIT, J. Amer. chem. Soc. 55, 4305 (1933); A. W. SCHRECKER & J. L. HARTWELL, *ibid.* 74, 5676 (1952); K. ALDER & O. ACKERMANN, Chem. Ber. 87, 1567 (1954); F. GONZALEZ-SANCHEZ, Combustibles (Zaragoza) 76, 3, 15 (1956).

²⁴⁾ E. D. PARKER & L. A. GOLDBLATT, J. Amer. chem. Soc. 72, 2151 (1950).

²⁵⁾ M. FREUND & K. FLEISCHER, Liebigs Ann. Chem. 411, 14 (1916); K. ALDER & W. VOGT, *ibid.* 571, 137 (1951); K. ALDER & O. ACKERMANN, Chem. Ber. 87, 1567 (1954).

g) *Spectres d'absorption UV. d'anhydrides phtaliques substitués.* Les anhydrides phtaliques possèdent dans l'UV. un spectre d'absorption caractérisé par 3 bandes d'absorption (dont l'une est double), que nous désignerons, par analogie avec les bandes observées et désignées par MOSER & KOHLENBERG²⁶⁾, dans le cas des acides benzoïques substitués, par A, B et C. La bande C est considérée comme une seule bande, dédoublée par une structure fine (v. tableau VI et la fig.).



Spectres d'absorption UV. (spectrophotomètre BECKMAN DU)

Solvant: heptane

I: Ethyl-2-hexène-2-al

II: Enolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al

III: Anhydride diéthyl-3, 5-phtalique

Nous remercions M. le professeur A. PERRET de ses conseils et de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Partie expérimentale²⁷⁾

I. Aldéhydes et cétones de départ

Crotonal. Le produit technique a été purifié par entraînement de l'eau par dist. azéotropique, secoué 24 h avec CuSO_4 anhydre, distillé sur colonne VIGREUX en présence d'hydroquinone et de Na_2CO_3 anhydre, dans un courant d'azote, et finalement rectifié sur colonne WIDMER. Eb. $103^\circ/734$ Torr, $n_D^{20} = 0,8531$, $n_D^{20} = 1,4358$.

Hydrogénation catalytique en butanal: env. 0,2 g de crotonal sont hydrogénés sur Pd/charbon actif à 5% (BAKER), dans de l'ac. acétique, à température et pression ordinaires. Ensuite on ajoute 10 ml H_2O , neutralise par Na_2CO_3 , extrait à l'éther, sèche sur Na_2SO_4 et chasse l'éther par dist. Le résidu est transformé en dinitro-2, 4-phénylhydrazone, qui a été recristall. dans de l'éthanol: F. 123° ; litt. ²⁸⁾, F. 122° . F. du mélange avec le dérivé correspondant du butanal, sans dépression.

²⁶⁾ C. M. MOSER & A. I. KOHLENBERG, J. chem. Soc. 1951, 804.

²⁷⁾ Les F. ont été déterminés sur bloc KOFER et sont corrigés.

²⁸⁾ C. F. H. ALLEN, J. Amer. chem. Soc. 52, 2955 (1930).

Aldéhyde tiglique. Le produit «pract.» de la maison EASTMAN KODAK Co. a été secoué 24 h avec CaCl_2 et distillé plusieurs fois sur colonne WIDMER. Eb. 61,5–62°/108 Torr, $d_4^{21} = 0,8702$, $n_D^{21} = 1,4471$.

Méthyl-2-pentène-2-al. Préparé à partir du propanal selon HÄUSERMANN²⁹). On secoue 24 h avec CaCl_2 et distille plusieurs fois sur colonne WIDMER. Eb. 35,5°/15 Torr, $d_4^{20} = 0,8540$, $n_D^{20} = 1,4456$.

L'hydrogénation catalytique (même procédé que dans le cas du crotonal) conduit au méthyl-2-pentanal, identifié par sa dinitro-2,4-phénylhydrazone, F. 101,5–102,5°/éthanol. Litt. ³⁰), F. 102–103°.

Ethyl-2-hexène-2-al. Préparé à partir du butanal selon HÄUSERMANN²⁹). Purification: a) Chauffer à reflux 20 min: 20 g de semicarbazone de l'éthyl-2-hexène-2-al (F. 154°/éthanol à 50%) et 200 ml d'ac. sulfurique à 20%. Extraire à l'éther et distiller sur colonne WIDMER. – b) Secouer 24 h avec CaCl_2 et rectifier ensuite sur colonne WIDMER. Eb. 65°/15 Torr, $d_4^{20} = 0,8534$, $n_D^{20} = 1,4548$.

L'hydrogénation catalytique (même procédé que dans le cas du crotonal) conduit à l'éthyl-2-hexanal, identifié par sa dinitro-2,4-phénylhydrazone, F. 119,5–120°/éthanol. Litt. ³¹), F. 117 à 118,5°.

Ethyl-5-nonène-3-one-2³²). Faire tomber goutte à goutte, durant 1,5 h, 193 g (1,5 mole) d'éthyl-2-hexanal dans 350 g (6 moles) d'acétone contenant quelques gouttes d'une solution alcoolique de thymolphaléine. Ajouter simultanément une solution de NaOH à 10%, de façon à avoir constamment un milieu alcalin. Chauffer à reflux sous bonne agitation durant l'introduction de l'aldéhyde et ensuite encore pendant 18 h. Laisser refroidir et acidifier au Congo par H_2SO_4 2N, décanter, distiller la couche supérieure sur colonne VIGREUX et rectifier finalement sur colonne WIDMER. Eb. 104°/12 Torr, $d_4^{22} = 0,8416$, $n_D^{22} = 1,4511$. Rdt 184 g (73%).

Ethyl-5-nonadiène-3,5-one-2. Obtenu par condensation de l'éthyl-2-hexène-2-al avec l'acétone, selon le procédé appliqué dans le cas de l'éthyl-5-nonène-3-one-2. Eb. 117,5°/12 Torr, $d_4^{22} = 0,8812$, $n_D^{22} = 1,5058$. Rdt 71%.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ Calc. C 79,46 H 10,91% Tr. C 79,23 H 10,81%

II. Dérivés O-acylés des aldéhydes et cétones

Acétoxy-1-butadiène-1,3 (énolacétate du crotonal)³). Chauffer 5 h à reflux 105 g (1,5 mole) de crotonal, 230 g (2,25 moles) d'anhydride acétique et 100 g d'acétate de sodium. Laisser refroidir et introduire le mélange réactionnel dans 500 ml H_2O , agiter et séparer la couche huileuse. Distiller sur colonne VIGREUX et ensuite rectifier sur colonne WIDMER. Eb. 57,8°/40 Torr, $d_4^{20} = 0,9508$, $n_D^{20} = 1,4622$. Rdt 59 g (35%). Se polymérise spontanément, en tube scellé, en quelques mois.

Acétoxy-1-méthyl-2-butadiène-1,3 (énolacétate de l'aldéhyde tiglique). Chauffer 4,5 h à reflux 84 g (1 mole) d'aldéhyde tiglique, 143 g (1,4 mole) d'anhydride acétique et 70 g d'acétate de sodium. Laisser refroidir et introduire le mélange réactionnel dans 200 ml H_2O et 50 g de glace. Séparer les deux couches et neutraliser la couche huileuse par une solution de Na_2CO_3 . Extraire à l'éther, sécher sur Na_2SO_4 , chasser l'éther par distillation et fractionner le résidu sur colonne VIGREUX. Eb. 94–94,5°/100 Torr, $d_4^{23} = 0,9452$, $n_D^{23} = 1,4679$. Rdt 13,5 g (10,8%; on retrouve 56 g ou 67% d'aldéhyde inchangé). Se polymérise spontanément, en tube scellé, en quelques mois.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ Calc. C 66,64 H 7,99% Tr. C 66,74 H 7,91%

Acétoxy-1-méthyl-2-pentadiène-1,3 (énolacétate du méthyl-2-pentène-2-al). Chauffer 2,5 h à reflux 19,6 g (0,2 mole) de méthyl-2-pentène-2-al, 41 g (0,4 mole) d'anhydride acétique et 0,2 g d'ac. p-toluènesulfonique. Ensuite distiller sur colonne VIGREUX et rectifier sur colonne WIDMER. Eb. 82°/20 Torr, $d_4^{22} = 0,9562$, $n_D^{22} = 1,4778$. Rdt 14 g (50%).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ Calc. C 68,54 H 8,63% Tr. C 68,50 H 8,74%

²⁹) M. HÄUSERMANN, Helv. 34, 1482 (1951).

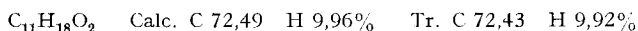
³⁰) M. HÄUSERMANN, Helv. 34, 1211 (1951).

³¹) E. P. GOLDBERG & H. R. NACE, J. Amer. chem. Soc. 77, 359 (1955).

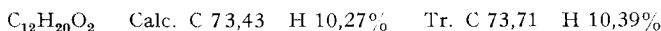
³²) CARBIDE & CARBON CHEMICALS CORP., br. français 786734 (Chem. Zbl. 1936 I, 1509).

Acétoxy-1-éthyl-2-hexadiène-1,3 (énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al)³³. — a) Chauffer 8,5 h à reflux 126 g (1 mole) d'éthyl-2-hexène-2-al, 255 g (2,5 moles) d'anhydride acétique et 1 g d'ac. p-toluènesulfonique. Séparation brute du mélange réactionnel par distillation sur colonne VIGREUX et rectification sur colonne WIDMER. Rdt 126 g (75%). — b) Chauffer 30 min à reflux 63 g (0,5 mole) d'aldéhyde, 102 g (1 mole) d'anhydride acétique et 0,3 ml H₂SO₄ conc. Distiller sur colonne VIGREUX et rectifier sur colonne WIDMER. Rdt 69 g ou 82%. — c) Chauffer 3 h à reflux 63 g (0,5 mole) d'aldéhyde, 153 g (1,5 mole) d'anhydride acétique et 49 g d'acétate de potassium. Refroidir et introduire le mélange dans 500 ml H₂O, décantier et distiller la couche huileuse sur colonne VIGREUX et rectifier ensuite sur colonne WIDMER. Rdt 40 g (48%). — d) Chauffer 1 h à reflux 23 g (0,1 mole) de diacétoxy-1,1-éthyl-2-hexène-2, 20 g (0,2 mole) d'anhydride acétique et 0,4 g d'ac. p-toluènesulfonique. Séparation de l'énolacétate par distillation. Rdt 13,5 g (80%). — e) Chauffer 1,5 h à ébullition 63 g (0,5 mole) d'aldéhyde, 62,5 g (0,625 mole, excès 25%) d'acétate d'isopropényle et 0,6 g d'ac. p-toluènesulfonique. Le ballon est muni d'une colonne VIGREUX de 35 cm et l'acétone est chassée, au fur et à mesure de sa formation, par distillation. Ensuite distiller sur colonne VIGREUX et rectifier sur colonne WIDMER. Rdt 78 g (93%). Eb. 86,5–87°/9 Torr. $d_4^{21} = 0,9148$, $n_D^{21} = 1,4778$.

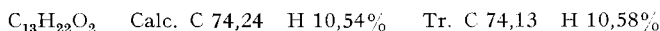
Propionoxy-1-éthyl-2-hexadiène-1,3. Chauffer 45 min à reflux 63 g (0,5 mole) d'aldéhyde, 130 g (1 mole) d'anhydride propionique et 0,6 ml H₂SO₄ conc. Distiller sur colonne VIGREUX et rectifier sur colonne WIDMER. Eb. 104,5–105°/13 Torr, $d_4^{20} = 0,9021$, $n_D^{20} = 1,4760$. Rdt 65 g (71,5%).



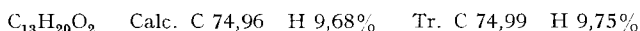
Butyroy-1-éthyl-2-hexadiène-1,3. Chauffer 1,5 h à reflux 57 g (0,45 mole) d'aldéhyde, 142 g (0,9 mole) d'anhydride butyrique et 1 g d'ac. p-toluènesulfonique. Distiller sur colonne VIGREUX et rectifier sur colonne WIDMER. Eb. 119,5–120°/13 Torr, $d_4^{20} = 0,9019$, $n_D^{20} = 1,4716$. Rdt 60 g (68%).



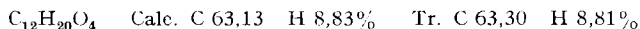
Enolacétate de l'éthyl-5-nonène-3-one-2. Chauffer 4 h à reflux 42 g (0,25 mole) de cétone, 51 g (0,5 mole) d'anhydride acétique et 0,7 g d'ac. p-toluènesulfonique. Séparation du produit par distillation. Eb. 126–127°/12 Torr, $d_4^{22,5} = 0,9002$, $n_D^{22,5} = 1,4752$. Rdt 21 g (40%).



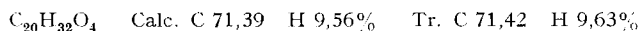
Enolacétate de l'éthyl-5-nonadiène-3,5-one-2. Chauffer 8,5 h à reflux 41,5 g (0,25 mole) de cétone, 128 g (1,25 mole) d'anhydride acétique et 1 g d'ac. p-toluènesulfonique. Distiller et rectifier sur colonne VIGREUX. Eb. 139–140°/13 Torr, $d_4^{22} = 0,9261$, $n_D^{22} = 1,5190$. Rdt 14 g (27%).



Diacétoxy-1,1-éthyl-2-hexène-2. Chauffer 1 h à reflux 51 g (0,4 mole) d'aldéhyde, 245 g (2,4 moles) d'anhydride acétique et 0,1 g d'ac. p-toluènesulfonique. Ensuite distiller sur colonne VIGREUX et rectifier sur colonne WIDMER. Eb. 119–120°/14 Torr, $d_4^{21} = 0,9803$, $n_D^{21} = 1,4460$. Rdt 33 g (36,5%).



Dimère de l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al. Chauffer 24 h, en tube scellé, à 180° 16,8 g (0,1 mole) d'énolacétate et 0,4 g d'hydroquinone. Séparation par distillation et rectification sur colonne VIGREUX. Eb. 125–126°/0,1 Torr, $d_4^{21} = 1,0012$, $n_D^{21} = 1,4828$. Rdt 4,7 g (28%).



III. Anhydrides phtaliques (substitués)

Anhydride phtalique. Chauffer 1,5 h à reflux 16,8 g (0,15 mole) d'énolacétate du crotonal, 14,7 g (0,15 mole) d'anhydride maléique et 0,2 g d'hydroquinone dans 60 ml de toluène anhydre. Chasser le solvant par distillation sous pression réduite et chauffer le résidu 30 h à reflux avec 75 ml de pyridine. Chasser la partie volatile sous pression réduite au bain-marie. Sublimier le résidu

³³) LONZA A.G. (A. PERRET & A. V. BEZARD), br. suisse 313998 (Chem. Zbl. 1957, 6280).

(105–115°/10 Torr) ou le recrystalliser dans un mélange de 2/3 ligroïne et 1/3 benzène. F. 130,5–131°. Rdt 15,1 g (68%).

$C_8H_4O_3$ Calc. C 64,87 H 2,72% Tr. C 64,75 H 2,76%

L'ac. phtalique est obtenu en chauffant 15 min à reflux l'anhydride phtalique dans une solution aqueuse de KOH. Acidifier par HCl 2N, essorer et recrystalliser dans H_2O . F. 204–206° (déc.). Conduit par méthylation avec le diazométhane au phtalate de méthyle: Eb. 151–152°/13 Torr, $d_4^{21} = 1,1900$, $n_D^{21} = 1,5158$. Litt., Eb. 163,2–163,5°/20 Torr³⁴), $n_D^{25} = 1,5135$ ³⁴), $d_4^{20,7} = 1,1905$ ³⁵). – L'ac. benzoïque résulte d'une décarboxylation partielle. Chauffer 5 h, en tube scellé, à 232° 2,5 g d'ac. phtalique, 3,0 g de poudre de Cu fraîchement préparée et 12 ml H_2O . Extraire avec 40 ml NaOH à 10%, filtrer et acidifier par HCl 2N. Essorer et recrystalliser dans H_2O . F. 122°. Rdt 0,99 g (54%). Conduit par méthylation avec le diazométhane au benzoate de méthyle: Eb. 82°/14 Torr, $d_4^{21} = 1,0868$, $n_D^{21} = 1,5180$. Litt.³⁶), Eb. 83°/11 Torr, $d_4^{16} = 1,0905$.

Anhydride méthyl-4-phtalique. Chauffer 1,5 h à reflux 6,8 g (0,054 mole) d'énolacétate de l'aldéhyde tiglique, 5,3 g (0,054 mole) d'anhydride maléique et 50 ml de benzène anhydre. Chasser le solvant par distillation sous pression réduite, ajouter 50 ml de pyridine et chauffer à reflux 40 h. Chasser la partie volatile par distillation sous pression réduite. Le résidu est distillé et purifié par sublimation ou recrystallisation dans la ligroïne. Eb. 140–142°/12 Torr, subl. 165–175°/10 Torr, F. 92,5–93°. Rdt 5,2 g (59,5%).

$C_9H_6O_3$ Calc. C 66,67 H 3,73% Tr. C 66,62 H 3,79%

Acide méthyl-4-phtalique: F. 151–151,5°/ H_2O . Conduit par décarboxylation au toluène: chauffer dans un ballon en pyrex 4,2 g d'acide méthyl-4-phtalique, 12,6 g $Ca(OH)_2$ et 4,2 g de poudre de Fe. Extraire le distillat à l'éther, sécher sur Na_2SO_4 et distiller sur colonne VIGREUX. Eb. 109–110°/732 Torr, $d_4^{21} = 0,8802$. Rdt 1,2 g (56%). Conduit à l'acide benzoïque par oxydation: chauffer 8 h à 95° 1,2 g de toluène et 30 ml H_2O . Introduire, en 6 portions, 4,15 g $KMnO_4$. Filtrer et laver le précipité avec 25 ml H_2O bouillante, acidifier par HCl 2N. Essorer et recrystalliser dans H_2O . F. 122°. Rdt 0,75 g (47%).

Par oxydation de l'anhydride méthyl-4-phtalique par $KMnO_4$, on obtient le tricarboxy-1, 2, 4-benzène. Conduit par méthylation avec le diazométhane au triméthylester du tricarboxy-1, 2, 4-benzène: Eb. 190–191°/10 Torr, F. –13,5 à –13°. Litt.³⁷), Eb. 194°/12 Torr, F. –13°.

Anhydride diméthyl-3, 5-phtalique. Chauffer 3 h à reflux 12,6 g (0,09 mole) d'énolacétate du méthyl-2-pentène-2-al, 8,8 g (0,09 mole) d'anhydride maléique et 30 ml de benzène. Chasser le solvant par distillation. Ajouter 40 ml de pyridine et chauffer 48 h à reflux. Chasser la partie volatile sous pression réduite et purifier le produit par sublimation (120–130°/10 Torr) ou par recrystallisation dans la ligroïne. F. 115,5–116°. Rdt 10,1 g (64%).

$C_{10}H_8O_3$ Calc. C 68,18 H 4,58% Tr. C 68,21 H 4,56%

Acide diméthyl-3, 5-phtalique: F. 182–183° (déc.)/ H_2O . Conduit par décarboxylation au diméthyl-1, 3-benzène: Eb. 77–78°/100 Torr, $d_4^{20} = 0,8648$, $n_D^{20} = 1,4986$. Ce diméthylbenzène est oxydé par $KMnO_4$ en acide isophtalique (F. 348–349°) qui fournit, par estérification avec le diazométhane, l'isophtalate de méthyle. F. 67,5–68°/ CH_3OH . Litt.³⁴), F. 67,8–68,3°.

Le tétracarboxy-1, 2, 3, 5-benzène est obtenu par chauffage 16 h, en tube scellé, à 140° de 0,4 g d'anhydride diméthyl-3, 5-phtalique et 1,2 ml d'acide nitrique ($d = 1,4$). Recrystalliser dans HCl dil. F. 258–262° (déc.). Rdt 0,23 g (40%). Conduit à l'ester tétraméthylrique par estérification avec le diazométhane: F. 115–116°/ CH_3OH . Litt.³⁴), F. 115,6–116,4°.

Anhydride diéthyl-3, 5-phtalique. – a) Chauffer 4 h à reflux 16,8 g (0,1 mole) d'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al, 9,8 g (0,1 mole) d'anhydride maléique et 50 ml de benzène. Chasser le solvant par distillation, ajouter 40 ml de pyridine et chauffer 18 h à reflux. Chasser la partie volatile par distillation sous pression réduite. Purifier le produit, soit par distillation ou sublimation, soit

³⁴) F. GONZALEZ-SANCHEZ, Combustibles [ZARAGOZA] 16, 15, 76 (1956).

³⁵) K. v. AUWERS & A. HEINZE, Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 584 (1919).

³⁶) K. v. AUWERS & F. EISENLOHR, J. prakt. Chem. [2] 84, 24 (1911).

³⁷) R. WEGSCHEIDER, Mh. Chem. 31, 1277, 1284 (1910); R. M. MARTIN, Bull. Soc. chim. Belgique 59, 83 (1950).

par recristallisation dans la ligroïne. Eb. 95–97°/0,05 Torr, subl. 160–170°/10 Torr, F. 57,5°. Rdt 17,1 g (84%). Lorsqu'on remplace l'énolacétate par l'énolpropionate, le rendement s'élève à 76%, et dans le cas de l'énolbutyrate, à 74%.

$C_{12}H_{12}O_3$ Calc. C 70,57 H 5,93% Tr. C 70,62 H 5,98%

b) Chauffer 5 h à reflux 16,8 g (0,1 mole) d'énolacétate, 11,4 g (0,1 mole) d'acide acétylène-dicarboxylique et 50 ml de toluène. Chasser le solvant et chauffer 15 h à reflux dans 50 ml de pyridine. Chasser la partie volatile sous pression réduite et distiller le résidu. Rdt 11,4 g (56%). – c) Chauffer 4 h à reflux 16,8 g (0,1 mole) d'énolacétate, 9,8 g (0,1 mole) d'anhydride maléique et 50 ml de benzène. Chasser le solvant, ajouter 5 g d'acétate de sodium anhydre et chauffer 3–4 min à 155–165°. Distiller ensuite à la pompe à huile. Rdt 13,2 g (65%). – d) Chauffer 4 h à reflux 16,8 g (0,1 mole) d'énolacétate, 9,8 g d'anhydride maléique et 50 ml de benzène. Chasser le solvant et ajouter 1 g Pd/charbon actif à 5% (BAKER) et 60 ml d'acide acétique. Chauffer 2 h à reflux. Rdt 14,5 g (71%).

Acide diéthyl-3,5-phtalique: F. 176–177° (déc.)/H₂O. Conduit au diéthyl-1,3-benzène (Eb. 63°/13 Torr, $d_4^{21} = 0,8640$, $n_D^{21} = 1,4958$) par décarboxylation avec Ca(OH)₂. Ce diéthylbenzène donne, par oxydation avec KMnO₄, l'acide isophtalique et ce dernier, par estérification avec le diazométhane, l'isophtalate de méthyle: F. 67,5–68°. Litt.³⁴), 67,8–68,3°.

Le tétracarboxy-1,2,3,5-benzène est obtenu par chauffage 16 h à 140°, en tube scellé, de 0,4 g d'anhydride diéthyl-3,5-phtalique et 1,2 ml d'acide nitrique ($d = 1,4$). Recristalliser dans HCl, dil. F. 258–262°. Rdt 0,22 g (44%). Ester tétraméthylique: F. 115–116°/CH₃OH. Litt.³⁴), F. 115,6–116,4°.

Anhydride diméthyl-4,5-phtalique. Dissoudre 12 g (0,12 mole) d'anhydride maléique dans 225 ml de benzène. Introduire 13 g (0,16 mole) de diméthyl-2,3-butadiène-1,3 et chauffer 1 h à reflux. Chasser le solvant sous pression réduite et recristalliser le résidu dans la ligroïne. Dés-hydrogéner ensuite 10 g de produit par chauffage à 200–260°, en présence de 4 g S. Recristalliser dans le toluène. F. 208,5–209°. Rdt 7,1 g (72%).

$C_{10}H_8O_3$ Calc. C 68,18 H 4,58% Tr. C 68,28 H 4,52%

Acide diméthyl-4,5-phtalique: F. 196–198°(déc.)/H₂O. Conduit par décarboxylation avec Ca(OH)₂ au diméthyl-1,2-benzène (Eb. 82–83°/102 Torr, $d_4^{21} = 0,8800$, $n_D^{21} = 1,5060$). Ce dernier donne par oxydation avec le KMnO₄ l'acide phtalique, transformé par estérification avec le diazométhane en phtalate de méthyle: Eb. 150–151°/12 Torr, $d_4^{21} = 1,1900$. Litt.³⁵), $d_4^{20,7} = 1,1905$.

L'acide diméthyl-3,4-benzoïque est obtenu par décarboxylation partielle de l'acide diméthyl-4,5-phtalique, en présence de poudre de Cu, par chauffage de 4 h en tube scellé à 230–240°. F. 164–165°/éthanol. Conduit par oxydation avec le KMnO₄ au tricarboxy-1,2,4-benzène (F. 233–236°, déc.), estérifié en l'ester triméthylique correspondant: Eb. 192–193°/13 Torr, F. –13,5 à –13°. Litt.³⁷), Eb. 194°/12 Torr.

Le tétracarboxy-1,2,4,5-benzène résulte de l'oxydation de l'anhydride diméthyl-4,5-phtalique par l'acide nitrique ($d = 1,4$). F. 274–276°(déc.)/H₂O. Ester tétraméthylique: F. 143–144°/CH₃OH. Litt.³⁴), F. 143,6–144,4°.

RÉSUMÉ

1. La préparation, les spectres d'absorption UV. et le comportement à l'hydrogénation catalytique de plusieurs composés diéniques conjugués, obtenus par acylation de la forme énolique d'aldéhydes et cétones non saturés en α, β , ont été étudiés.

2. L'addition d'anhydride maléique aux énolacylates diéniques, suivie d'une désacyloxylation et déshydrogénation des produits d'addition, constitue une méthode générale de synthèse d'anhydrides phtaliques substitués.

Institut de Chimie Organique, Université de Neuchâtel