

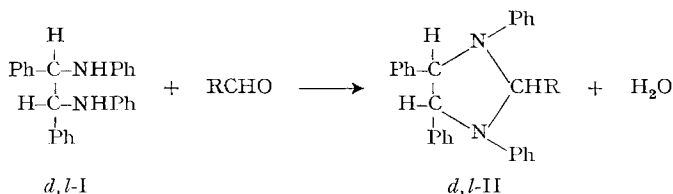
12. Un nouveau réactif pour la caractérisation des aldéhydes: le *d,l*-dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane

par R. Jaunin et J.-P. Godat

(16 XI 60)

On sait qu'il est souvent difficile de caractériser les aldéhydes en présence de cétones. Jusqu'en 1952, la dimédone a été pratiquement le seul réactif utilisé à cet effet¹); très commode pour la caractérisation des aldéhydes aliphatiques inférieurs (C₁-C₆), la dimédone présente cependant l'inconvénient de donner des dérivés susceptibles de se transformer plus ou moins spontanément en «anhydrides». Plus récemment, d'autres réactifs ont été proposés dans le même but, notamment le bis-(*p*-méthoxy-benzylamino)-1,2-éthane²), les dérivés *p*-chloré³) et *p*-bromé⁴) correspondants, ainsi que le dianilino-1,2-éthane⁵); comme tous ces réactifs donnent avec les aldéhydes aliphatiques des dérivés fondant généralement en dessous de 100°, leur emploi est le plus souvent limité aux aldéhydes aromatiques.

Au cours de nos recherches sur les diarylamino-1,2-éthanes⁶), nous avons trouvé que le *d,l*-dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane (*d,l*-I) pouvait être utilisé avantageusement pour caractériser les aldéhydes en présence de cétones. Le composé *d,l*-I se condense en effet avec les aldéhydes, et non avec les cétones, pour donner des *d,l*-tétraphényl-1,3,4,5-imidazolidines (*d,l*-II):



Les imidazolidines *d,l*-II se forment facilement avec la plupart des aldéhydes aliphatiques courants (Tabl. 1); nous avons cependant constaté que le chloral, le triméthylacétaldéhyde, le citral et le glucose restent inaltérés; d'autre part, le crotonaldéhyde réagit, mais nous n'avons pas réussi à purifier le produit de la réaction. Quant aux aldéhydes aromatiques, ils ne réagissent que dans les cas les plus favorables (dérivés halogénés et nitrés du benzaldéhyde); aucune imidazolidine n'a pu être obtenue à partir du benzaldéhyde lui-même et de ses dérivés hydroxylés.

¹) D. VORLÄNDER, Z. analyt. Chem. 77, 241 (1929); E. C. HORNING & M. G. HORNING, J. org. Chemistry 77, 95 (1946).

²) J. H. BILLMAN, JU-YU CHEN HO & L. R. CASWELL, J. org. Chemistry 17, 1375 (1952).

³) J. H. BILLMAN, JU-YU CHEN HO & L. R. CASWELL, J. org. Chemistry 22, 538 (1957).

⁴) YAO-TSU-CH'EN, K'o Hsieh T'ung Pao 1959, 168; Chem. Abstr. 54, 3160 (1960).

⁵) H. W. WANZLICK & W. LÖCHEL, Chem. Ber. 86, 1463 (1953).

⁶) Précédentes communications sur ce sujet: a) R. JAUNIN, Helv. 39, 111 (1956); b) R. JAUNIN, Helv. 43, 561 (1960); c) R. JAUNIN & P. COURBAT, Helv. 43, 2029 (1960).

Tableau 1. *d,l-Tétraphényl-1,3,4,5-alcoyl(ou aryl)-2-imidazolidines (d,l-II).*

Aldéhydes utilisés	F. °C	Formule brute	Calculé		Trouvé		P. M.	
			% C	% H	% C	% H	Calc.	Tr. a)
formaldéhyde	149-150 ^{6b)}	C ₂₇ H ₂₄ N ₂	—	—	—	—	376,48	— ^{b)}
acétaldéhyde	160-161 ^{6b)}	C ₂₈ H ₂₆ N ₂	—	—	—	—	390,50	390,1
propionaldéhyde	152-153	C ₂₉ H ₂₈ N ₂	86,10	6,98	85,91	6,90	404,53	402,9
n-butyraldéhyde	162-163	C ₃₀ H ₃₀ N ₂	86,08	7,23	86,08	7,34	418,56	417,4
iso-butyraldéhyde	139-140	C ₃₀ H ₃₀ N ₂	86,08	7,23	85,99	7,27	418,56	— ^{c)}
n-valéraldéhyde	151-152	C ₃₁ H ₃₂ N ₂	86,07	7,46	86,22	7,46	432,58	431,6
iso-valéraldéhyde	123-124	C ₃₁ H ₃₂ N ₂	86,07	7,46	86,22	7,30	432,58	— ^{c)}
hexanal	174-175	C ₃₂ H ₃₄ N ₂	86,05	7,68	86,09	7,61	446,61	444,3
heptanal	178-179	C ₃₃ H ₃₆ N ₂	86,04	7,88	86,13	7,96	460,63	465,5
octanal	150-151	C ₃₄ H ₃₈ N ₂	86,03	8,07	86,17	7,90	474,66	476,9
nonanal	118-119	C ₃₅ H ₄₀ N ₂	86,02	8,25	85,81	8,15	488,69	491,2
décanal	88-89	C ₃₆ H ₄₂ N ₂	86,01	8,42	85,80	8,57	502,71	502,7
undécanal	70-71	C ₃₇ H ₄₄ N ₂	85,99	8,59	85,89	8,92	516,74	— ^{c)}
dodécanal	68-69	C ₃₈ H ₄₆ N ₂	85,98	8,74	85,89	8,91	530,76	— ^{c)}
chloracétaldéhyde	160-161	C ₂₈ H ₂₅ N ₂ Cl	— ^{d)}	—	—	—	424,95	— ^{c)}
bromacétaldéhyde	144-145 déc.	C ₂₈ H ₂₅ N ₂ Br	— ^{e)}	—	—	—	469,41	— ^{c)}
phénylacétaldéhyde	155-156	C ₃₄ H ₃₀ N ₂	87,52	6,48	87,63	6,33	466,60	— ^{c)}
hydrocinnamaldéhyde	205-207	C ₃₅ H ₃₂ N ₂	87,46	6,71	87,26	6,89	480,62	— ^{c)}
cinnamaldéhyde	214-215	C ₃₅ H ₃₀ N ₂	87,83	6,32	87,78	6,39	478,61	— ^{c)}
phénylpropionaldéhyde	231-232	C ₃₅ H ₂₈ N ₂	88,20	5,92	87,90	5,90	476,59	— ^{b)}
o-chlorobenzaldéhyde	151-152	C ₃₃ H ₂₇ N ₂ Cl	81,38	5,59	81,24	5,70	487,02	487,7
m-chlorobenzaldéhyde	140-141	C ₃₃ H ₂₇ N ₂ Cl	81,38	5,59	81,40	5,79	487,02	484,4
p-chlorobenzaldéhyde	185-186	C ₃₃ H ₂₇ N ₂ Cl	81,38	5,59	81,33	5,64	487,02	479,0
p-bromobenzaldéhyde	200-201	C ₃₃ H ₂₇ N ₂ Br	74,57	5,12	74,71	5,28	531,48	518,3
m-nitrobenzaldéhyde	185-186	C ₃₃ H ₂₇ O ₂ N ₃	79,65	5,47	79,90	5,49	497,57	— ^{b)}
p-nitrobenzaldéhyde	235-236	C ₃₃ H ₂₇ O ₂ N ₃	79,65	5,47	79,80	5,46	497,57	— ^{b)}
picolaldéhyde	144-145	C ₃₂ H ₂₇ N ₃	84,73	6,00	84,76	6,06	453,56	— ^{c)}
isonicotaldéhyde	208-209	C ₃₂ H ₂₇ N ₃	84,73	6,00	84,79	5,94	453,56	— ^{c)}

a) Moyenne de 2 déterminations.
b) Le dérivé est trop peu basique pour pouvoir être titré.
c) N'a pas été déterminé.
d) Calculé Cl 8,35% Trouvé Cl 8,20%.
e) Calculé Br 17,02% Trouvé Br 17,24%.

Les principaux avantages du nouveau réactif sont les suivants:

1° Le composé *d,l-I* est très stable, et sa préparation, facile (condensation réductive de la *N*-benzylidène-aniline^{6a)} 7) et séparation des diastéréo-isomères *d,l-I* et *méso-I* sous forme de complexes avec le diméthylformamide^{6a)})).

2° La préparation des dérivés *d,l-II* est extrêmement simple et les rendements sont excellents: en prenant comme solvant un mélange acide acétique-acétone 1:1 additionné d'acide sulfurique⁸⁾, on constate en effet que la réaction est le plus souvent terminée après quelques minutes à la température ordinaire.

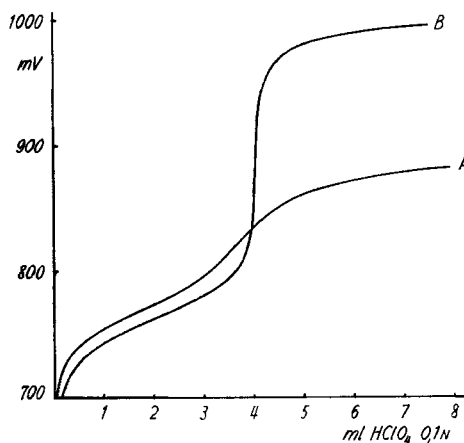
3° En raison du poids moléculaire élevé du réactif, il est possible d'identifier de très petites quantités d'aldéhydes.

7) W. STÜHMER & G. MESSWARB, Arch. Pharmaz. 286, 221 (1953).

8) La réaction peut aussi se faire sans acide sulfurique, mais elle est alors un peu plus lente. D'autre part, nous avons également obtenu de bons résultats avec le mélange acide acétique-éthanol 1:1; enfin, nous avons constaté que la présence d'une faible quantité d'eau ne gêne pas.

4° Les dérivés *d,l*-II cristallisent facilement et fondent sans décomposition à des températures relativement élevées (en général entre 100 et 200°); d'autre part, dans le cas des aldéhydes supérieurs (C_5 à C_{11}), les dérivés *d,l*-II sont plus avantageux que les «dimédonates», car leurs F. sont mieux répartis sur l'échelle des températures.

5° Finalement, les poids moléculaires des dérivés *d,l*-II peuvent être déterminés commodément par titrage potentiométrique de leurs solutions dans l'anhydride acétique avec l'acide perchlorique 0,1N dans l'acide acétique glacial⁹⁾. Des essais préliminaires ont montré que les composés *d,l*-II sont trop peu basiques pour pouvoir être titrés dans l'acide acétique pur; en revanche, dans l'anhydride acétique en excès, le titrage peut être effectué avec une précision généralement supérieure à 1% (Fig. et Tabl. 1).



Titration potentiométrique de *d,l*-II, $R = CH_3$

A: 190 mg subst. + 50 ml acide acétique glacial
B: 190 mg subst. + 50 ml anhydride acétique

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE de l'appui qu'il a bien voulu nous accorder.

Partie expérimentale. – Tous les F. ont été déterminés sur la platine chauffante de KOFLER et sont corrigés. Les microanalyses ont été effectuées par M. le Dr K. EDER, Ecole de Chimie, Genève.

Le *d,l*-dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane utilisé est le produit de F. 146–149° préparé comme décrit précédemment^{6a)}; ainsi que nous l'avons déjà signalé^{6b)}, le F. étalé de ce produit est dû vraisemblablement à un phénomène de polymorphisme.

Méthode générale pour la préparation des *d,l*-tétraphényl-1,3,4,5-alcyl(ou aryl)-2-imidazolines (*d,l*-II). On dissout 1 g (2,75 mmoles) de *d,l*-dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane dans 25 ml d'acétone, ajoute successivement env. 3 mmoles d'aldéhyde et 25 ml d'une solution 0,1N d'acide sulfurique¹⁰⁾ dans l'acide acétique glacial, puis laisse reposer à la température ordinaire, de 2 à 5 min pour les aldéhydes aliphatiques inférieurs et de 5 à 30 min pour les autres aldéhydes. On introduit ensuite, très graduellement et sous bonne agitation, une quantité d'eau juste suffisante pour obtenir un trouble non persistant, amorce la cristallisation en frottant avec une baguette de verre (ou encore mieux avec quelques cristaux obtenus lors d'une préparation antérieure) et laisse reposer 30 min en remuant de temps en temps; on complète alors la précipitation

⁹⁾ Cf. D. C. WIMER, *Analyt. Chemistry* 30, 77 (1958).

¹⁰⁾ L'acide sulfurique sera supprimé dans le cas du formaldéhyde; voir réf. ^{6b)}.

en ajoutant, toujours graduellement, la quantité d'eau nécessaire (en général env. 50 ml en tout). Après 10–12 h de repos, on essore, lave avec beaucoup d'eau et sèche. Rendement: 95–100%. Le produit est généralement d'une pureté analytique après 1–2 recristallisations dans l'éthanol absolu ou un mélange acétate d'éthyle-éthanol absolu. F. et analyses, voir Tabl. 1.

Pour la détermination des poids moléculaires, on dissout 150–250 mg de l'imidazolidine dans 0,5–2 ml de benzène sec, ajoute env. 50 ml d'anhydride acétique redistillé et titre potentiométriquement¹¹⁾ avec une solution 0,1N d'acide perchlorique dans l'acide acétique glacial. Une molécule d'imidazolidine exige une molécule d'acide.

SUMMARY

d,l-1,2-Dianilino-1,2-diphenyl-ethane reacts readily and specifically with aldehydes to form substituted *d,l*-1,3,4,5-tetraphenylimidazolidines, which are highly crystalline compounds with sharp melting points distributed over a wide range of temperature. The reaction has been used for the characterization of the commoner aliphatic aldehydes and several derivatives of benzaldehyde. The neutralisation equivalents of these imidazolidines can be determined by titration in acetic anhydride with 0,1N perchloric acid in acetic acid.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université

¹¹⁾ Nous avons utilisé un Titriscope *Metrohm*, modèle E 166, avec électrode de verre et électrode de référence au calomel.

13. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

XXXIII. Die Dampfdruckdifferenz von ¹⁶O₂ und ¹⁸O₂ zwischen 63° und 90°K¹⁾

von K. Clusius, F. Endtinger und K. Schleich

(25. XI. 60)

7. Nachdem wir im Trennrohr für verschiedene Untersuchungen grössere Mengen schweren Sauerstoffs mit mehr als 99% ¹⁸O-Gehalt dargestellt haben, war es eine der ersten Aufgaben, den Dampfdruck dieses Gases mit dem des gewöhnlichen Sauerstoffs zu vergleichen. Dies ist bisher immer nur mit Proben geringeren ¹⁸O-Gehalts geschehen, die im besten Falle 21% ¹⁸O enthielten, worauf die Ergebnisse mit dem *RAOULT*'schen Gesetz auf reinen ¹⁶O¹⁸O bzw. ¹⁸O₂ umgerechnet wurden.

Die höchsten ¹⁸O-Gehalte benutzten bisher *JOHNS & LONDON*^{2) 3)}. Die Autoren hatten durch Rektifikation von Kohlenmonoxyd zunächst ein Gas erhalten, das an ¹³C¹⁶O und ¹²C¹⁸O angereichert war und bei der katalytischen Reduktion Wasser mit 6 bis 7% ¹⁸O lieferte. Bei der Elektrolyse dieses Wassers entstand Sauerstoff

¹⁾ Tieftemperaturforschung XXXII: Atomwärme von Vanadin und Niob, *Z. Naturforsch.* 15a, 728 (1960).

²⁾ T. F. *JOHNS & H. LONDON*, A.E.R.E. Report G/R 661 (1951).

³⁾ T. F. *JOHNS*, A.E.R.E. Report GP/R 2166 (1957). Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation, Amsterdam 1958, S. 74.