Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 41 (1916)

Artikel: Sur la m-phénétidine et quelques-uns de ses dérivés
Autor: Reverdin, Frédéric / Lokietek, J.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-742627

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

SUR LA
M-PHÉNÉTIDINE ET QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS

PAR

Frédéric REVERDIN et **J. LOKIETEK**

(Première partie)

La première mention de la m-phénétidine se trouve dans un mémoire de W. Stædel (1), qui l'a décrite simplement comme une base volatile et qui l'avait préparée sans doute par réduction de l'éther éthylique du m-nitrophénol au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique ; il en décrit en effet le chlorostannate et avait également préparé le bromhydrate. La même année von Baur et W. Stædel (2) ont obtenu la diméthyl-m-phénétidine en faisant réagir l'alcool méthylique sur le bromhydrate de la base et ont à cette occasion décrit la nitrosodiméthyl-m-phénétidine. En 1885, Wagner (3) fit une description plus complète de la m-phénétidine, de quelques-uns de ses sels et aussi de son dérivé diméthylé préparé par méthylation au moyen de l'iodure de méthyle.

Enfin le Dr Majert (4) en a breveté les dérivés du glycocolle. En résumé la m-phénétidine a été peu étudiée jusqu'ici et beaucoup moins que ses isomères ortho et para.

Le fait que la matière première, qui peut servir à sa fabrication, le m-aminophénol, est devenu un produit technique nous a engagés à étudier de nouveau la préparation de la m-phénéti-

1) *Ber. Deutsch. chem. Ges.*, 1883, t. 16, p. 28.

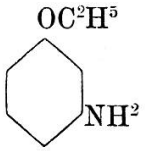
2) *Ibid.*, p. 32.

3) *J. f. prakt. Chem.*, 1885 [2], t. 32, p. 70.

4) Brevet allemand 59121 du 18 décembre 1890. Friedländer, t. 3, p. 916/918.

dine, à la caractériser par la description de quelques dérivés nouveaux et à examiner tout spécialement la nitration de son dérivé acétylé, comme suite aux recherches entreprises par l'un de nous et ses collaborateurs[1] sur la nitration des dérivés des aminophénols ; nous reviendrons sur ce dernier sujet dans un prochain mémoire.

Préparation de la m-phénétidine.



Nous avons préparé nous-mêmes la m-phénétidine de la manière suivante en partant du m-aminophénol :

On a introduit 150 gr. d'acétyl-m-aminophénol en poudre dans une solution renfermant 48 gr. de soude caustique dans 400 cc. d'alcool éthylique, puis on a effectué la dissolution en agitant et chauffant modérément au bain-marie. On a ensuite ajouté peu à peu, en refroidissant et en remuant, 150 gr. de bromure d'éthyle, puis on a chauffé, pendant 5 heures environ, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. La solution filtrée à été ensuite additionnée d'eau, qui précipite l'acétyl-m-phénétidine. Celle-ci a été purifiée par cristallisation dans de l'alcool à 60 °/₀, dans lequel elle se dépose en paillettes brillantes d'un blanc grisâtre, f à 96-97 °. Rendement 175 gr. soit 97 °/₀ de la théorie.

Le sulfate d'éthyle peut aussi être employé pour l'éthylation de l'acétyl-m-aminophénol, mais le prix élevé de ce réactif ne rend pas ce procédé avantageux.

On a saponifié l'acétyl-m-phénétidine en la chauffant au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique à 35 °/₀ environ, puis on a traité par la quantité voulue de lessive de soude la solution du chlorhydrate et séparé la base libre par décantation. Après avoir été distillée à la vapeur d'eau et fractionnée à feu nu, elle se présente sous la forme d'un liquide incolore, bouillant à 248 °,

[1]) *Arch. des Sc. phys. et nat.*, 1904 [4], t. XVIII, p. 434 et années suiv.

doué d'une odeur peu prononcée et brunissant quand il reste longtemps exposé à l'air et à la lumière.

Le *chlorhydrate de m-phénétidine* cristallise en petits feuillets minces et incolores, très solubles dans l'eau et dans la plupart des dissolvants usuels, mais très peu solubles dans l'éther et dans la ligroine.

Le *picrate* est en aiguilles jaunes, solubles dans l'eau bouillante, difficilement solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acétone, f. à 158°.

0.0712 gr. Subst. ont donné 10 cc. N (21° ; 738 mm.)
Soit trouvé : N = 15.39 % Calculé pour $C^{14}H^{14}O^7N^4$: N = 15.30 %

Nous avons en outre préparé les dérivés acylés suivants par les méthodes habituelles et qu'il nous parait inutile de décrire à cette place, nous nous contenterons d'indiquer les propriétés des nouvelles combinaisons obtenues, ainsi que le résultat des analyses, renvoyant pour les détails à la thèse de Lokietek.

Formyl-m-phénétidine : $C^6H^4.OC^2H^5.NH.COH$.

Combinaison de couleur gris-bleu, f. à 52°, difficilement soluble dans l'eau et dans la ligroïne, facilement soluble dans l'alcool l'éther, le benzène et l'acétone.

0.2220 gr. Subst. ont donné 17.5 cc. N (22° ; 739 mm.)
0.1534 » » 0.3686 gr. CO^2 ; 0.094 gr. H^2O

Soit trouvé :	C = 65.53 %	Calculé pour $C^9H^{11}O^2N$:	C = 65.42 %
»	H = 6.85 %	» »	H = 6.72 %
»	N = 8.63 %	» »	N = 8.48 %

Benzoyl-m-phénétidine : $C^6H^4.OC^2H^5.NHC^7H^5O$.

Longues aiguilles blanches (alcool), f. à 103°, peu solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et la ligroïne, facilement solubles dans l'acétone et dans le benzène.

0.1968 gr. Subst. ont donné 10.5 cc. N (20° ; 738 mm.)
Soit trouvé : N = 5 90 % Calculé pour $C^{15}H^{15}O^2N$: N = 5.81 %

Toluène-p-sulfonyl-m-phénétidine: $C^6H^4.OC^2H^5.NH.C^7H^7O^2S$.

Petits feuillets brillants, blanc-jaunâtre, f. à 157°, facilement solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'acétone, mais difficilement solubles dans la ligroine. Elle cristallise le mieux de ce dernier véhicule.

0.2006 gr. Subst. ont donné 8.9 cc. N (19° ; 740 mm.)
Soit trouvé : N = 4.93 % Calculé pour $C^{15}H^{17}NO^3S$: N = 4.81 %

Toluène-o-nitro-p-sulfonyl-m-phénétidine : C^6H^4. OC^2H^5. NH. C^7H^6 (NO^2) SO^2.

Belles aiguilles brillantes, f. à 83°, difficilement solubles dans l'eau, la ligroine et l'éther, très solubles dans l'alcool, dans l'acétone et dans le benzène, cristallise très bien dans l'acide acétique.

0.2022 gr. Subst. ont donné 15.25 cc. N (17° ; 734 mm.)
Soit trouvé : N = 8.41 % Calculé pour $C^{15}H^{16}O^5N^2S$: N = 8.33 %

Ethoxy-1-dinitro-2-4-diphénylamine-3 : C^6H^4. OC^2H^5. NH. C^6H^3 $(NO^2)_2$.

Cristaux jaune orange, f à 151°, facilement solubles dans l'acétone et le benzène, solubles à chaud dans l'alcool, peu solubles dans l'éther et dans la ligroine.

0.1510 gr. Subst. ont donné 19.5 cc. N (20° ; 736 mm.)
0.1664 » » 0.3374 gr. CO^2 ; 0.0635 gr. H^2O

Soit trouvé :	C = 55.29 %	Calculé pour $C^{14}H^{13}O^5N$:	C = 55.42 %
»	H = 4.27 %	» »	H = 4.32 %
»	N = 14.22 %	» »	N = 13.86 %

Parmi les déri vésdela m-phénétidine nous avons déjà décrit récemment la *diméthyl-m-phénétidine* (1), qui avait été auparavant préparée par von Baur et Stædel et la *diéthyl-m-phénétidine* (2) qui n'avait pas été caractérisée jusqu'à présent.

Enfin nous avons encore préparé quelques matières colorantes azoïques dérivées de la m-phénétidine. Le colorant obtenu en copulant le dérivé *diazoïque de la m-phénétidine* avec le *β-naphtol* cristallise dans l'acide acétique en belles aiguilles rouges, f. à 107°. Il est, à l'état de *sel de soude,* insoluble dans l'eau froide et très peu soluble dans l'eau chaude :

0.1458 gr. Subst. ont donné 13.4 cc. N (20° ; 734 mm.)
Soit trouvé : N = 10.10 % Calculé pour $C^{18}H^{15}O^2N^2$: N = 10.03 %

1) *Arch.*, 1915, t. XL, p. 15.
2) *Ibid.*, 1915, t. XL, p. 106.

La matière colorante obtenue par copulation du *diazo de m-phénétidine* avec l'*acide salicylique* teint la laine en jaune clair, celle de la *résorcine* en brun rougeâtre, celle de l'acide *naphtionique* en rouge orange et celle de l'*acide naphthol-sulfonique 1-4* en rouge.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université, septembre 1915.