Zeitschrift: Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles = Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg

Herausgeber: Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles

Band: 38 (1944-1947)

Artikel: Sur l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique chez certains composés aromatiques

Autor: Chardonnens, L.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-308190

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

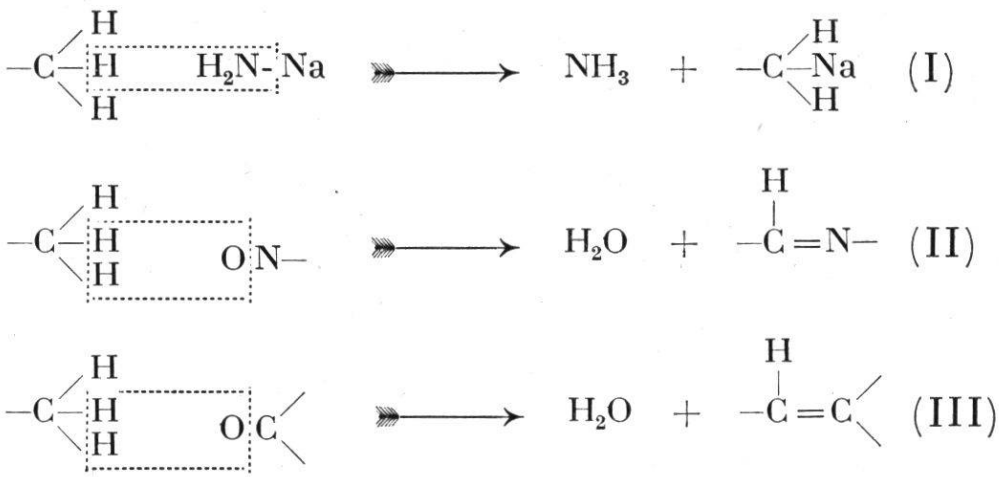
ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Sur l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique chez certains composés aromatiques

par L. Chardonnens.

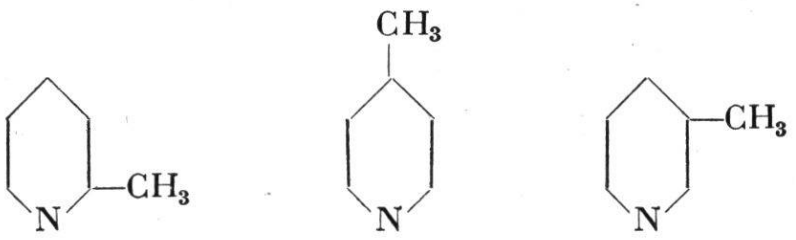
Le groupement méthylique —CH_3, ou méthyle, est dit réactif quand, sous l'action d'atomes ou de groupements d'atomes de nature adéquate et convenablement placés, ses atomes d'hydrogène montrent une mobilité qui leur permet de s'en détacher pour réagir avec d'autres atomes.

Cette aptitude réactionnelle se manifeste de manière très diverse. Un groupement méthylique, peut, par exemple, réagir avec l'amidure de sodium (I) ; un atome d'hydrogène s'élimine dans une molécule d'ammoniac et l'atome de sodium prend sa place. Un groupement méthylique peut aussi réagir avec le groupe ON— des nitroso-dérivés ; il y a élimination d'une molécule d'eau et création d'une fonction « azométhine » (II). Les deux atomes d'hydrogène du méthyle peuvent réagir aussi avec l'oxygène du groupe carbonyle des aldéhydes, des cétones ou des esters d'acides ; il y a de nouveau élimination d'eau et formation d'une double liaison « éthylénique » (III). Et l'on pourrait citer de nombreuses autres possibilités.



Les groupements méthyliques ne sont cependant réactifs que dans certains cas et dans certaines conditions. Chez beaucoup de composés ils ne le sont pas et il faut, pour que se manifeste cette

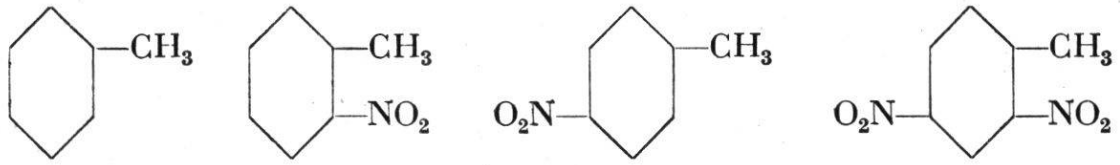
mobilité particulière de leurs atomes d'hydrogène, que le reste de la molécule organique auquel le méthyle est lié ait une structure spéciale ; il faut qu'il y ait « activation » par des groupements de nature déterminée. Ainsi, dans le propane $H_3C—CH_2—CH_3$, les deux groupements méthyliques sont complètement inactifs ; ils sont réactifs, par contre, dans l'acétone $H_3C—CO—CH_3$, grâce à la présence du groupe carbonyle —CO—, activant, placé entre eux deux. Des trois picolines ou méthyl-pyridines, qui ne diffèrent entre elles que par la position du méthyle vis-à-vis de l'atome d'azote, seules l'α-picoline (IV) et la γ-picoline (V) ont le méthyle réactif ; il est inactif dans la β-picoline (VI).



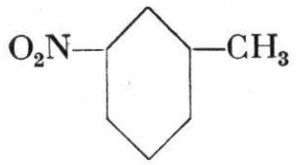
(IV) (V) (VI)

Dans le toluène (VII), le méthyle est inactif ; il devient réactif, par contre, si l'on introduit dans la molécule de toluène, par action de l'acide nitrique, un groupe nitré « activant » en position ortho au méthyle (VIII), ou en position para (IX), ou, mieux encore, si l'on introduit deux groupes nitrés à la fois dans ces deux positions (XI).

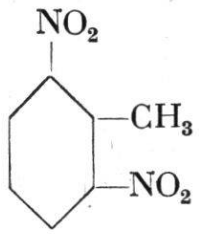
Ce sont d'ailleurs, dans la série aromatique, les dérivés mononitrés et polynitrés du toluène qui ont été le mieux étudiés. On y a constaté une réactivité croissante du groupe méthylique dans l'ordre o-nitro-toluène (VIII), p-nitro-toluène (IX), 2,6-dinitro-toluène (X), 2,4-dinitro-toluène (XI) et 2,4,6-trinitro-toluène (XII). Dans le méta-nitro-toluène (XIII) toutefois le méthyle est aussi inactif que dans le toluène (VII). Il semblait donc que seules les positions ortho (2 ou 6) et para (4) fussent favorables.



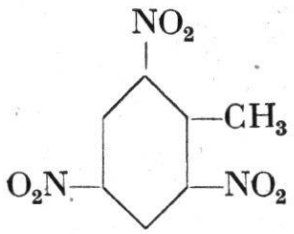
(VII) (VIII) (IX) (XI)



(XIII)



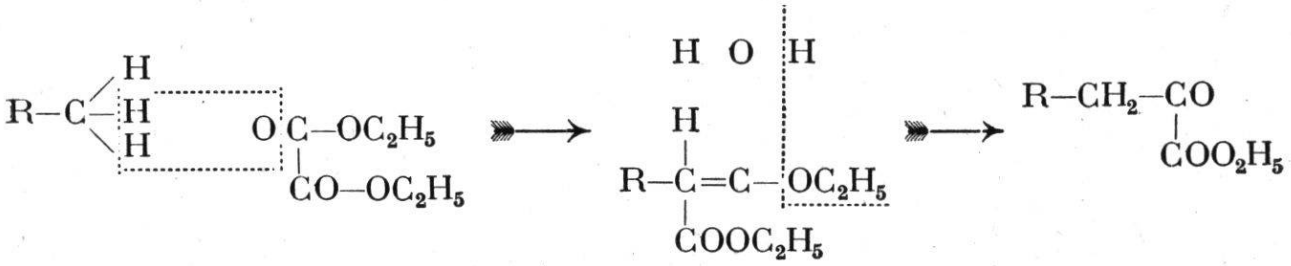
(X)



(XII)

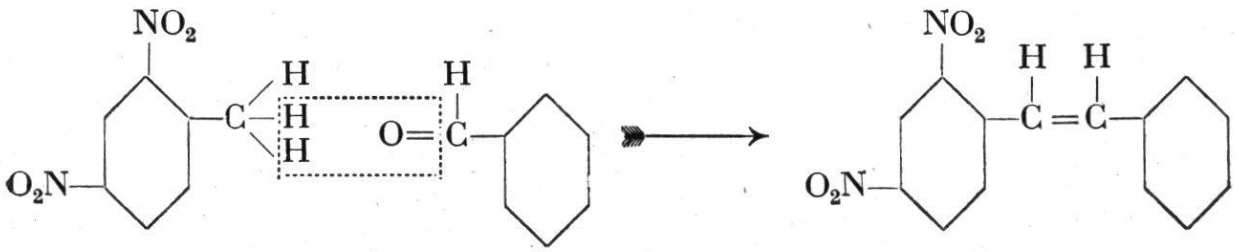
L'épreuve de l'aptitude réactionnelle du groupe méthylique dans ces composés a été faite au moyen de diverses réactions. En voici trois :

1° La condensation avec l'oxalate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium *(Reissert)*. Il se forme par élimination d'eau, puis hydrolyse et élimination d'alcool, un dérivé nitré de l'ester de l'acide phénylpyruvique ; par exemple avec l'o-nitro-toluène, l'ester éthylique de l'acide o-nitro-phényl-pyruvique [1].



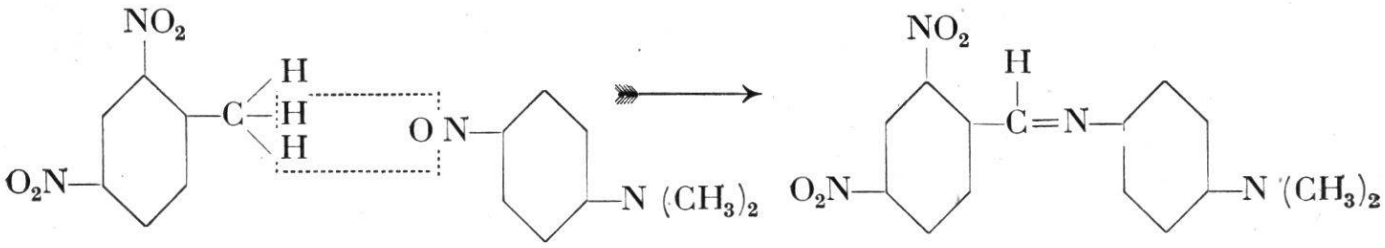
Cette réaction a été appliquée, avec succès, aux composés VIII, IX et XI ; elle a été par contre sans résultat avec les produits VII et XIII.

2° La condensation avec les aldéhydes aromatiques en présence de pipéridine *(Thiele)*. Cette réaction ne va bien qu'avec les composés X, XI et XII et sa facilité croît dans le même ordre. Il se forme, par élimination d'eau, des dérivés nitrés du stilbène, par exemple, avec le 2,4-dinitro-toluène (XI) et l'aldéhyde benzoïque le 2,4-dinitro-stilbène [2].



Vis-à-vis de cette réaction, l'o-nitro-toluène se comportait comme un composé inactif et le p-nitro-toluène ne donnait que des résultats incertains.

3° La condensation avec la p-nitroso-diméthylaniline ou d'autres dérivés nitrosés de nature analogue *(Sachs)*. La réaction se passe en milieu alcoolique bouillant en présence de carbonate de sodium et aboutit, suivant son auteur, à la formation d'une azométhine. Par exemple, avec le 2,4-dinitro-toluène (XI), on obtenait l'azométhine dénommée p-diméthylamino-anile de l'aldéhyde 2,4-dinitro-benzoïque [3]. Le composé XIII donnait un résultat semblable, les autres ne réagissaient pas.

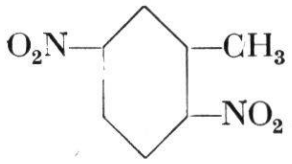


Ces constatations demandaient en divers points des compléments et des vérifications.

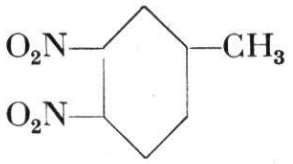
Il s'agissait tout d'abord de s'assurer si l'o-nitro-toluène (VIII) et le p-nitro-toluène (IX), réactifs vis-à-vis de l'oxalate d'éthyle, l'étaient aussi peu vis-à-vis des aldéhydes et des nitrosocomposés qu'on le prétendait. La constatation d'une réactivité, même très faible, chez ces dérivés mononitrés était essentielle pour l'interprétation des résultats acquis par ailleurs. *P. Heinrich* [4] a pu montrer que, contrairement à ce que l'on croyait, le méthyle du p-nitro-toluène est réactif, faiblement il est vrai. Il réagit avec l'aldéhyde benzoïque avec un rendement de 3% seulement ; avec la p-nitroso-diméthylaniline il réagit encore plus mal (1,5%). Avec l'o-nitro-toluène, les essais entrepris ont toujours été négatifs.

Il semblait d'autre part que seules les positions ortho et para au méthyle fussent favorables, le méta-nitro-toluène (XIII) ne réagissant d'aucune manière. En réalité, comme l'a prouvé aussi *P. Heinrich*, un groupe nitré en position méta exerce aussi une influence activante, pourvu qu'il soit appuyé dans son action par un deuxième groupe nitré dans une des deux positions favorables : le 2,5-dinitro-toluène (XIV) réagit avec l'aldéhyde benzoïque avec

un rendement de 16 %, tandis que ni l'ortho- ni le méta-nitro-toluène ne réagissent. De même, le 3,4-dinitro-toluène (XV) réagit avec la p-nitroso-diméthylaniline six fois mieux que le p-nitro-toluène.

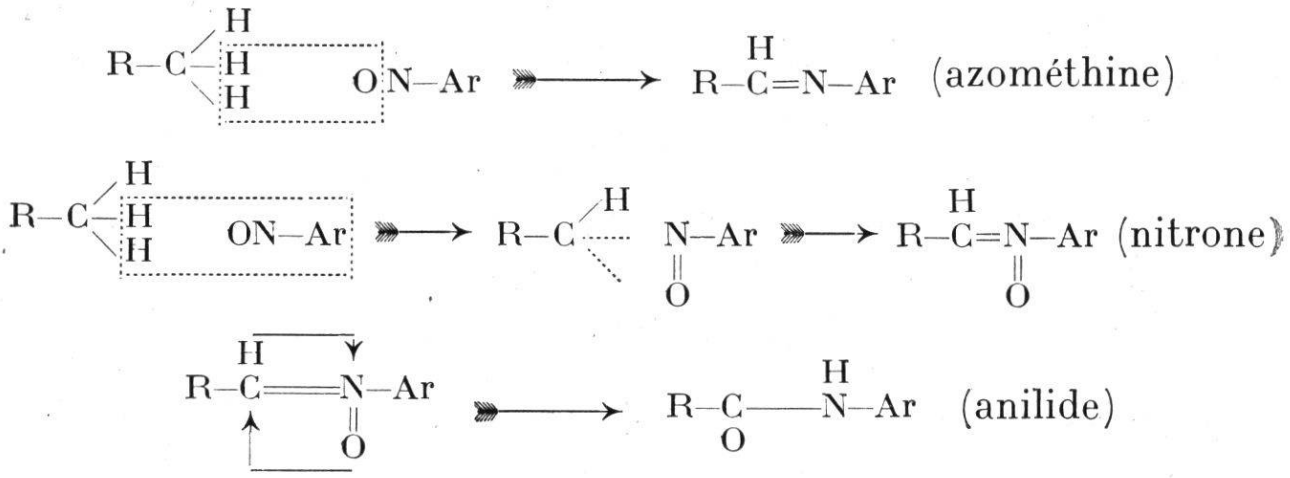


(XIV)



(XV)

La réaction de *Sachs* enfin nous avait paru peu claire. En l'étudiant de plus près, *P. Heinrich* a réussi à montrer que cette réaction est loin d'être aussi simple qu'on le pensait. Il se forme presque toujours, à côté de l'azométhine normalement attendue, une nitrone contenant un atome d'oxygène de plus, ainsi que l'anilide isomère. Le mécanisme de ce processus compliqué, étudié par deux auteurs roumains[5] en même temps que par nous, n'est pas éclairci. L'azométhine se forme, comme il a été dit plus haut, par élimination d'eau entre deux atomes d'hydrogène du méthyle et l'atome d'oxygène du groupe nitrosé. La nitrone doit vraisemblablement sa production à l'action déshydrogénante du nitroso-dérivé, action qui a trouvé un nouvel appui expérimental dans les mesures cinétiques faites par *E. Vonlanthen*[6] sur l'action des nitroso-dérivés sur les iodures en solution acide. L'anilide enfin résulterait, comme l'ont montré des essais séparés, de l'isomérisation de la nitrone. Il est vrai que, de ces trois produits, parfois l'un manque, parfois deux d'entre eux. Mais le fait de la complexité de la réaction semble être général; nous avons retrouvé la même image dans toutes les condensations similaires[7].



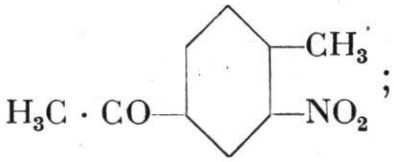
L'influence activante des groupes nitrés, constatée chez les dérivés mono- ou polynitrés du toluène, n'est pas exclusivement propre à ces substituants. La réactivité du méthyle subsiste si l'on remplace dans le 2,4-dinitrotoluène *un* des groupes nitrés par un substituant tel que —CN, —$COOC_2H_5$, —SO_2NH_2, —$CONH_2$ [8]. Ces substituants ayant en commun avec le groupe nitré d'être de caractère « acide » ou « acidifiant », nous avons fait porter nos recherches sur toute une série de groupements de caractère similaire. D'abord les groupements acyliques acétyle $CH_3 . CO$—, benzoyle $C_6H_5 . CO$—, cinnamoyle $C_6H_5 . CH = CH . CO$—, benzène-sulfonyle $C_6H_5 . SO_2$—, α- et β-naphtoyle $C_{10}H_7 . CO$—, chlorobenzoyle $Cl . C_6H_4 . CO$—, formyle HCO—; puis les halogènes, dont le pouvoir acidifiant est connu, le groupe benzène-azo $C_6H_5 . N = N$—, dérivable lui aussi d'un acide $C_6H_5 . N = N . OH$ dont les sels sont les diazotates, le groupe benzoylène enfin $C_6H_4\langle^{CO—}_{—}$, par analogie évidente avec le groupe benzoyle.

Il a fallu préparer à cet effet de nombreux composés, pour une grande part nouveaux, ayant en position ortho au méthyle un groupe nitré et en para un des substituants en question, ou bien, au contraire, le groupe nitré en para et l'autre substituant en ortho. Ce furent des dérivés de la benzophénone, de la diphénylsulfone, de l'acétophénone et de la chalcone *(J. Venetz)* [9], des α- et β-naphtyl-phényl-cétones *(H. Thomann)*, des trois chloro-benzophènones *(G. Diserens)*, de l'aldéhyde p-toluylique *(O. Klement)* [10], les nitro-halogéno-toluènes et des dérivés de l'azobenzène *(P. Heinrich)* [11], divers dérivés de la fluorénone *(C. Perriard, A. Würmli, H. Lienert)*.

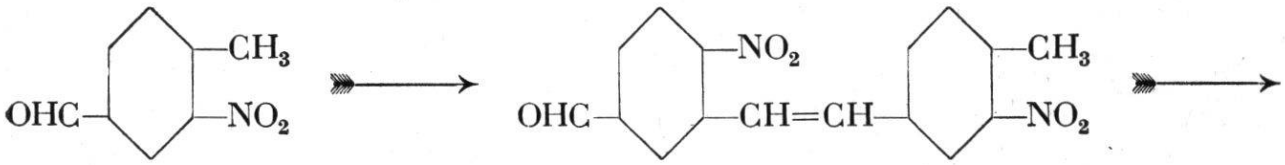
Les résultats obtenus jusqu'ici, dont certains n'ont pas encore été publiés, ont été, dans les grandes lignes du moins, conformes aux prévisions. L'étude du dérivé de l'acétophénone, soit de la 4-méthyl-3-nitro-acétophénone (XVI) [9c], a dû cependant être bientôt abandonnée. Pour y éprouver la réactivité du méthyle nucléaire, on ne pouvait songer à utiliser la condensation avec les aldéhydes, car, avec ces composés, le méthyle terminal de l'acétyle réagit aussi. On pensait devoir être plus heureux en se servant de la réaction avec les nitroso-dérivés, car il était connu que l'acétophénone elle-même ne réagissait pas avec la p-nitroso-diméthylaniline, par exemple. L'expérience a montré que dans le composé XVI les deux méthyles

entrent en réation, sans doute grâce au groupe nitré qui active aussi le méthyle de la chaîne latérale. Le substituant dont il s'agissait d'étudier l'action étant par le fait modifié dans sa nature, les essais n'ont pas été poursuivis. Les autres produits se comportent, bien qu'à des degrés très divers, de manière normale. Ils ont donné avec les aldéhydes aromatiques des stilbènes, avec les nitroso-dérivés des azométhines et des anilides.

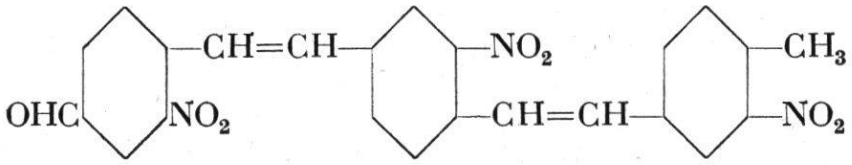
Un cas curieux a été celui de l'aldéhyde m-nitro-p-toluylique (XVII), étudié par *O. Klement*[10]. Ce composé offre ceci de particulier qu'il possède à la fois un méthyle réactif et, dans le groupe formyle activant, la fonction aldéhydique avec laquelle il peut réagir. Et, en effet, la substance, chauffée pour elle-même en présence de pipéridine, subit une auto-condensation qui conduit à des produits de « dimérisation » (XVIII), de « trimérisation » (XIX) et probablement à d'autres encore.

(XVI) 

;

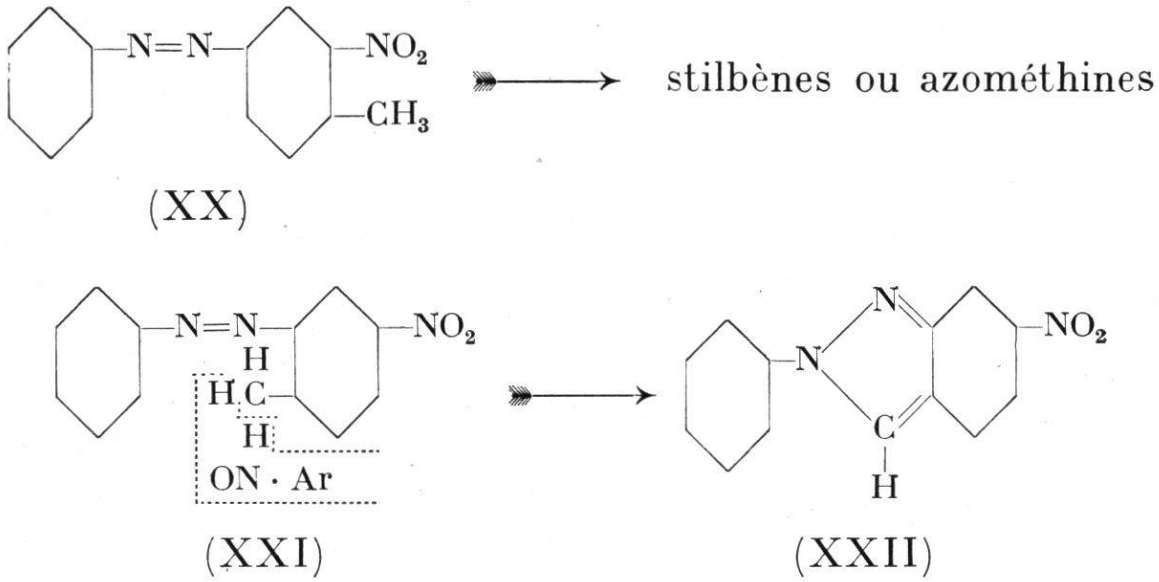


(XVII) (XVIII)

(XIX) 

Un autre cas intéressant s'est présenté dans l'étude des dérivés de l'azobenzène, entreprise tout d'abord par P. *Heinrich*[11b]. Le 4-méthyl-3-nitro-azobenzène (XX) a réagi de la manière attendue, avec formation soit de stilbènes, soit d'azométhines et d'anilides. Le 2-méthyl-5-nitro-azobenzène (XXI), isomère du précédent et qui n'en diffère que par l'interversion des substituants activants, n'a rien donné avec les aldéhydes et l'action des nitroso-dérivés dans les conditions habituelles a pris un tour imprévu. Le nitroso-dérivé agit ici de nouveau comme déshydrogénant ; la perte de deux

atomes d'hydrogène du méthyle est suivie d'une cyclisation sur l'azote et il y a formation d'un nitro-phényl-indazole (XXII). Il semble, pour que la réaction ait lieu, qu'une activation suffisante du méthyle soit nécessaire. Les essais de *M. Buchs* tendent à le prouver et ceux, entrepris plus récemment par *J. Pfefferli*, ont pour but d'en étudier plus à fond les raisons.

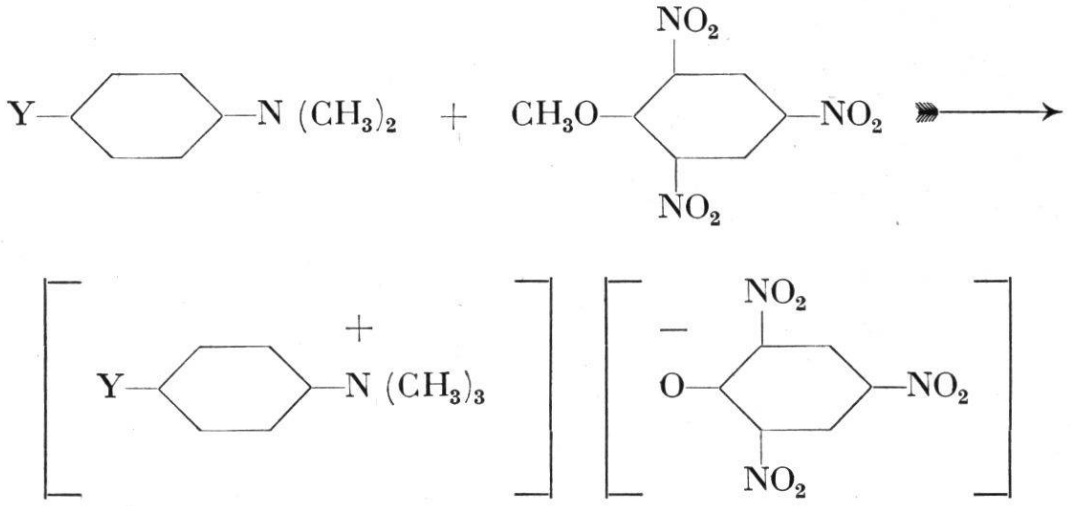


En somme, tous les substituants étudiés jusqu'ici manifestent une influence activante sur le groupement méthylique, s'ils se trouvent en position adéquate. Ce pouvoir dépend de leur nature propre ; il peut s'estimer par la plus ou moins grande facilité avec laquelle la réaction se passe, facilité qui elle-même a sa mesure dans diverses données expérimentales telles que le rendement, la durée de la réaction, la température optimale, la quantité de catalyseur. Pour autant que les résultats obtenus permettent une interprétation quantitative des faits, *le pouvoir activant de ces substituants diminue* dans l'ordre suivant, ordre d'ailleurs susceptible de subir encore quelques modifications au fur et à mesure de l'amélioration des méthodes expérimentales :

$-NO_2$, $-CN$, $C_6H_5.SO_2-$, $HCO-$, $C_6H_4\langle^{CO-}_{-}$ (benzoylène), $C_6H_5.CO-$, $C_6H_5 . CH=CH . CO-$, $C_6H_5 . N=N-$, halogènes...

Or, il existe une réaction, étudiée par *Hertel* [12], de type totalement différent, se passant entre le trinitro-anisole et des diméthylanilines para-substituées, consistant en une migration d'un méthyle

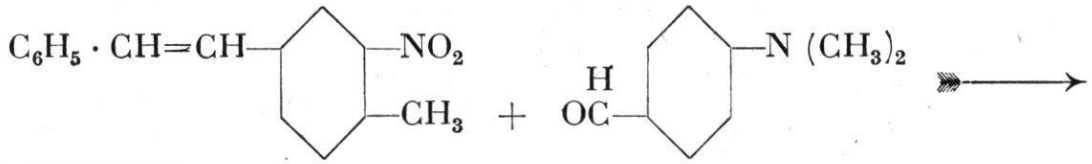
de l'oxygène de la première composante à l'azote de la deuxième, aboutissant ainsi à la formation d'un sel ionisable et dont l'évolution peut donc se suivre par des mesures de conductibilité électrique. La vitesse de la réaction est influencée par la nature du substituant Y en para au groupement diméthylaminé et la modification de cette vitesse sert à mesurer cette influence.



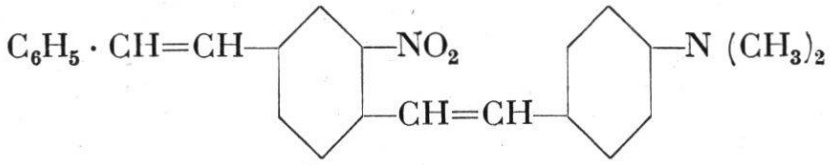
Hertel a montré que l'*influence accélératrice du substituant décroît* dans l'ordre:
$—CH_3$, —H, $C_6H_5.CH=CH—$ (styryle), halogènes, $C_6H_5.N=N—$, —CN, $—NO_2$

On constate que les substituants étudiés, pour autant qu'ils figurent dans les deux séries, s'y trouvent dans un ordre exactement contraire. Pour qu'une comparaison plus précise fût possible, il fallait compléter les deux séries; celle de Hertel en soumettant à sa réaction des diméthylanilines para-acylées, celle de l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique en étudiant l'influence du groupe styryle, qui y manquait encore. Les mesures de *H. Zwicky* concernant le premier problème, bien que non définitives, semblent montrer que les substituants acyliques (acétyle, propionyle, benzoyle) se rangent dans le série de *Hertel* entre le groupe —CN et le groupe $C_6H_5 . N = N—$, c'est-à-dire à la place prévue. Par ailleurs *E. Kurth* a réussi à condenser le 4-méthyl-3-nitro-stilbène (XXIII), qui a précisément le groupe styryle en para au méthyle, avec l'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque; on obtient le produit de condensation attendu (XXIV). Mais la réaction va mal; on peut en inférer que le groupe styryle, à très faible pouvoir activant sur

l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique, se place dans cette série en queue de liste, c'est-à-dire aussi à l'endroit voulu.



(XXIII)



(XXIV)

Il serait prématuré de donner une interprétation générale de ces observations. On est cependant tenté d'attribuer aux divers substituants étudiés un certain caractère « cationoïde », décroissant du groupe nitré au groupe styryle, en passant, dans l'ordre, par le groupe nitrile, les groupements acyliques, le benzène-azo, les halogènes. Plus en effet le caractère cationoïde du substituant Y est marqué dans la réaction de *Hertel*, plus difficile doit être le passage du méthyle, positif aussi, sur l'azote de la diméthylaniline. L'attribution de ce caractère cationoïde pourrait d'autre part trouver un appui dans l'existence reconnue de sels de diazonium, où le benzène-azo est un authentique cation, de sels tels que le fluoborate d'acétyle $[CH_3CO][BF_4]$ où l'acétyle est aussi cation [13]. On reconnaît par ailleurs une individualité cationoïde à certains des substituants en question dans les transpositions cationotropiques [14], telles que la transposition de *Fries*, celle du diazoaminobenzène en p-aminoazobenzène, de même, pour l'acétyle, dans le mécanisme *Scheibler* de la synthèse acétylacétique.

Ces suggestions ouvriront peut-être la voie à d'autres recherches.

[1] Ber. deutsch.chem. Ges. **30**, 1030 (1897).

[2] Ibid. **34**, 2842 (1901).

[3] Ibid. **35**, 1224 (1902).

[4] Helv. chim. Acta **22**, 1471 (1940).

[5] *Tanasescu* et *Nanu*, Ber. deutsch. chem. Ges. **72**, 1083 (1939).

[6] *E. Vonlanthen,* thèse Fribourg 1942.

[7] Helv. chim. Acta **23**, 1399 (1940); **27**, 321 (1944).

[8] Ber. deutsch. chem. Ges. **41**, 2291 (1908).

[9] Helv. chim. Acta *a)* **16**, 1295 (1933); **22**, 822 (1939); *b)* **22**, 853 (1939); *c)* **22**, 1278 (1939).

[10] Ibid. **28**, 221 (1945).

[11] Ibid. *a)* **23**, 292 (1940); *b)* **23**, 1399 (1940).

[12] Zeitschr. f. physik. Chem. (B) **23**, 281 (1933); **29**, 178 (1935); **30**, 139 (1935); **44**, 261 (1939); Zeitschr. f. Elektroch. **45**, 405 (1939).

[13] *F. Seel,* Zeitsch. f. anorg. Chem. **250**, 351 (1943); **252**, 24 (1943).

[14] *E. Müller,* Neuere Anschauungen der org. Chem. 1940, pp 243 et 335.

Un problème de statistique: la consommation du sucre aux Etats-Unis, 1875-1931

par P. Lambossy.

Lorsque, dans les sciences expérimentales, on veut dégager une relation fonctionnelle entre deux grandeurs, on fait varier systématiquement la première et on observe comment la seconde se comporte. L'opérateur, maître des conditions de l'expérience, a soin de maintenir les autres facteurs constants; si cela n'est pas possible complètement, il en tiendra compte en apportant aux valeurs observées des corrections.

Dans les sciences d'observation, telles que l'économie, ce principe conserve toute sa signification. Mais il faut que les influences étrangères soient connues a priori pour qu'on soit en état de les éliminer complètement. Sinon, elles se comportent comme des erreurs fortuites ou systématiques, s'ajoutant à celles dues aux grandeurs observées, mal déterminées, et à l'imperfection des statistiques. Par l'effet de ces parasites, il résulte un tel brouillage que la loi cherchée peut être difficilement reconnaissable.

L'élimination progressive de ces erreurs et de ces déviations exige un traitement spécial; c'est une des tâches de la statistique.