

Contribution à l'étude des combinaisons de la benzoylglycine avec les aldéhydes

Autor(en): **Bertoni, Jacques**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **86 (1903)**

PDF erstellt am: **15.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-90109>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Contribution à l'étude des combinaisons de la benzoylglycine avec les aldéhydes.

Par le prof. Jacques Bertoni.

(Communication lue à la Section de Chimie.)

Les composés qui se produisent par l'action des substances aldéhydiques sur la benzoylglycine, ont déjà été l'objet de nombreuses études, de la part des chimistes¹⁾. Mais aucun d'eux n'a jamais tenté de préparer les produits de condensation, que l'on peut obtenir par le mélange de l'acide benzoylammidoacétique avec d'autres aldéhydes, comme les aldéhydes nitrobenzoïques, le furfurol, le chloral etc.... Il m'a partant paru utile, à cause de l'intime relation de ce sujet avec les études dont je m'occupe depuis longtemps²⁾, de faire des nouvelles recherches. Comme les premiers résultats offrent un certain intérêt, je les résumerai ici fort en abrégé, en me réservant de revenir sur l'importante sujet, mais avec un plus grand nombre de faits.

Mon but serait non seulement d'obtenir de nouveaux corps, mais surtout d'illustrer les différentes périodes des réactions qui ont éveillé une vive polémique parmi les chimistes et de rechercher la constitution des pro-

1) Littérature :

Plöchl — *Berl. Ber.* XVI 2815 — XVIII 1183 — XIX 3167.

Hofmann — *Berl. Ber.* XIX 2554.

Erlenmeyer — *Berl. Ber.* XIX 2576 -- XXV 3445 — Liebig's
Annalen Tome 275 1^{re} partie.

Rebuffat — *Gazz. Chimica* XVII 232 — XIX 38.

Wein — *Berl. Ber.* XXVI 1690.

2) G. Bertoni — *Produits de condensation des aldéhydes nitrobenzoïques avec les Phenols* etc. — *Gazzetta Chimica Italiana* 1890.

duits formés. Je ne saurais exclure de mes études d'examiner si ces nouveaux corps sont susceptibles d'une transformation ou application utile.

De même, par exemple, que l'on passe de l'acide o-oxiphénylpropiolique au moyen de l'ébullition par l'eau, à l'o-nitrophénylacétylène qui par l'oxydation de son sel cuprique, produit le dinitrodiphénylacétylène, et celui-ci forme par une intérieure transposition atomique (par l'acide sulfurique concentré), le diisatogène lequel, réduit, nous donne enfin l'indigo bleu, l'on peut bien présumer qu'on obtiendra l'indigotine de l'acide ortonitrophénossacrylique (préparable avec HCl sur la lactimide de l'acide benzoylammidoortonitrocinnamique).

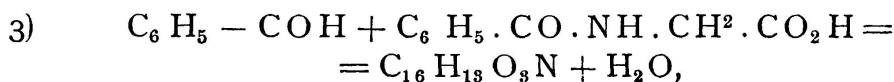
En faisant réagir à chaud une solution d'acide benzoylammidoacétique dans un excès d'oxyde acétillique avec l'aldéhyde benzoïque, Plöchl obtient un composé cristallisable en aiguilles jaunes qui, séparé et dépuré fond à 164°—165°, doué d'une faible réaction alcaline et soluble dans l'alcool bouillant, peu dans l'éther, pas du tout dans l'eau, que l'on représente avec la formule:



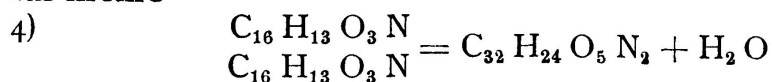
Si l'on distingue deux phases dans cette réaction, la première nous donnerait l'acide benzoylimmidocinnamique



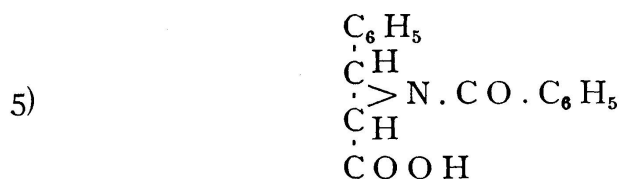
qui est un produit direct de l'addition de l'aldéhyde benzoïque avec l'acide benzoylammidoacétique, avec élimination d'eau



corps, qui, au contact de l'oxyde d'acétile avec perte d'une molécule d'eau, produirait l'anydride de l'acide lui-même



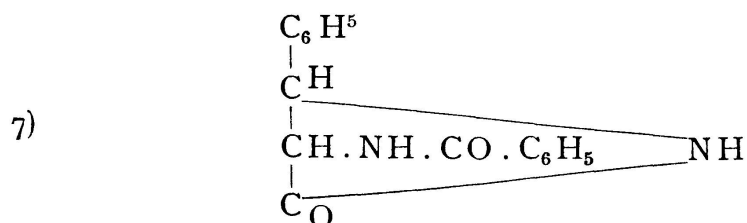
La formule de constitution de l'acide énoncé, α -benzoylimmidocinnamique serait



En rechauffant en suite l'acide même, dans des tuyaux fermés, au contact de l'ammoniaque, Plöchl obtint un composé



auquel il donne la formule structurale

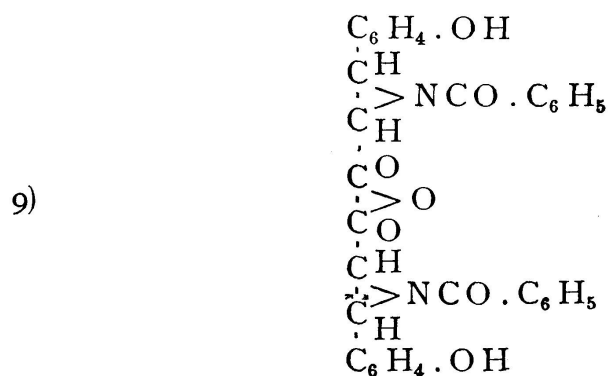


et le nom: lactimide de l'acide benzoyldiammidocinnamique.

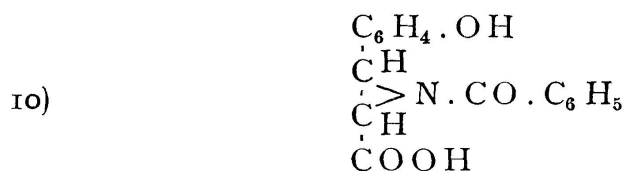
En étudiant après l'action de l'aldéhyde salicilique dans l'acide benzoylammidoacétique, agissant aussi par l'aldéhyde benzoïque avec un fort excès d'oxyde acétylique etc...., Plöchl et Wolfram obtinrent un produit représenté par la formule primitive:



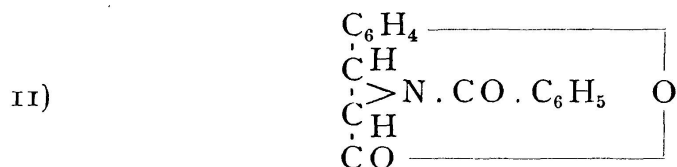
qu'ils expliquent par le schema:



ce serait enfin l'anhydride de l'acide benzoylimmidocumarique. Cette anhydride se montre en aiguilles jaunes, fusibles à 160° et elle se divise en deux molécules de l'acide benzoylimmidocumarique cristallisé à plusieurs reprises par l'alcool ou acide acétique



Par la perte d'eau cet acide se transforme dans l'anhydride interne c'est-à-dire dans la benzoylimmidocumarine

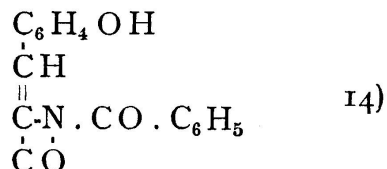
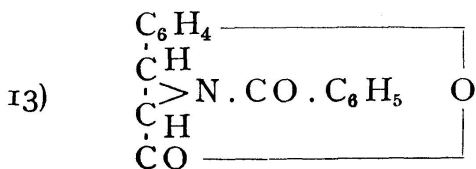


qu'on obtient rapidement à cause de l'action de la chaleur sur une solution acétique de l'anhydride ipotétique, fusible à 160°, acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. L'anhydride se présente en aiguilles fusibles à 170°—171°.

Rebuffat qui reprit cet étude d'après les recherches de Plöchl, est d'avis que dans la réaction il en sortirait deux composés isomères:



la benzoylimmidocumarine α et l' α -benzoyllactimide de l'acide cumarique



Le premier produit de Plöchl n'est donc que la brute benzoylimmidocumarine, au lieu de l'hypothétique anhydride (aiguilles jaunes fusibles à 160°).

Rebuffat lui-même dans le but de mieux étudier la réaction, recommença la préparation du produit de condensation de l'aldéhyde benzoïque, avec l'acide benzoylammidoacétique, et il constata que la juste formule pour le composé décrit par Plöchl est la suivante:



laquelle serait le résultat de l'élimination d'une molécule d'eau de l'acide correspondant



et non pas

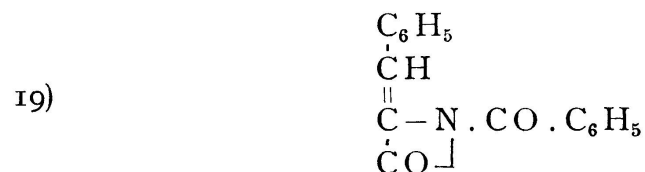


Il conclut enfin que les produits de condensation des aldéhydes avec l'acide benzoylammidoacétique, sont des composés ammidiques qu'on pourrait bien réduire par élimination d'une molécule d'eau, dans les lactimides correspondantes; la réaction se ferait donc à parité de molécules.

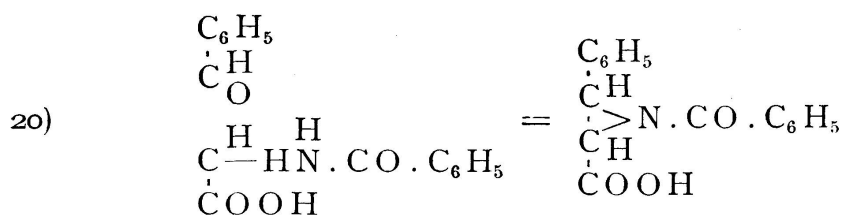
Des recherches ultérieures faites par M. Erlenmeyer ayant trait à l'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'acide benzoylammidoacétique, ont confirmé l'opinion de M. Rebuffat, de la réaction à parité de molécules. Il vérifia que la lactimide de l'acide benzoylcinnamique



dont la formule structurale est la suivante:



est produite selon cette réaction



laquelle par élimination d'eau, fournit la formule précédente 19.

Après cette note sur la littérature concernant le sujet, je dirai des nouveaux composés que j'ai obtenu.

Furfurol et acide benzoylammidoacétique.

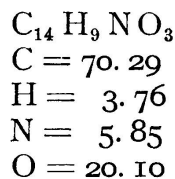
Des quantités équimoléculaires d'acide hyppurique et furfurol furent d'abord prudemment réchauffées avec un léger excès d'oxyde d'acétile, jusqu'à leur complète dissolution; on les porte après à la température d'ébullition de l'anhydride acétique. Presque incolore d'abord, le mélange prend ensuite une couleur jaune-orange et enfin un ardent rouge-sang.

On le laisse refroidir et alors il se transforme dans une masse cristalline volumineuse, qui séparée du liquide rougeâtre dont elle est imbibée, gagne l'apparence d'une substance souple filiforme, d'un jaune brillant avec splendeurs de soie.

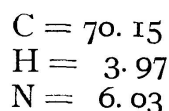
On dépure la masse en la pressant entre du papier buvard, on la fait ensuite bouillir dans l'eau pour la délivrer de toute trace d'acide hyppurique. On la fait tarir entre du papier et à l'air; enfin on la cristallise par l'alcool éthylique, dans lequel elle est assez soluble à chaud.

Voilà les résultats obtenus (après l'avoir desséchée à la température ordinaire, jusqu'à poids constant et dans le vide, en présence de CaCl_2), par l'analyse élémentaire:

Calculé pour la formule

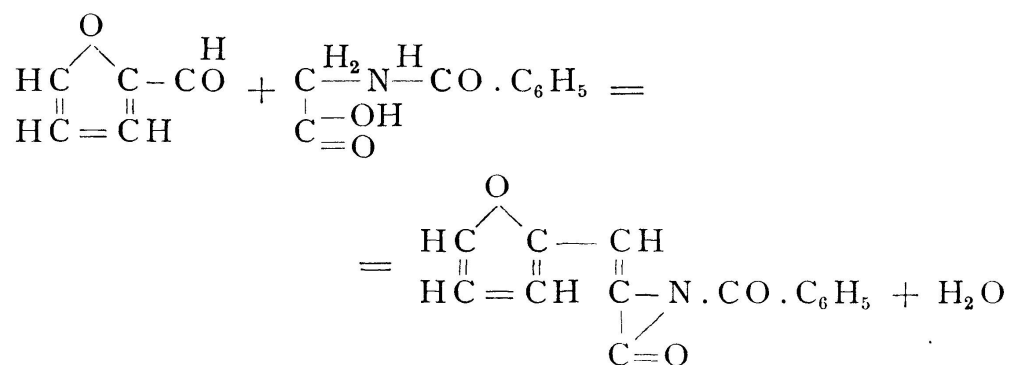


Trouvé



Le point de fusion de ce nouveau composé est à 167°. Les chiffres exposés me conduisent à admettre que la réaction entre l'acide hyppurique et le furfurol se fait comme MM. Rebuffat et Erlenmeyer jun. ont observées et soutenues dans les mêmes cas.

L'équation pourrait être exprimée comme suit :



Il s'agirait partant de la lactimide de l'acide benzoylammidofurfurilacrilique, acide qui n'est pas encore connu, mais sur lequel je donnerai bientôt quelques notices. En effet, la lactimide présumée traitée par KOH en solutions médiocrement concentrées, par une faible chaleur, se dissout complètement avec le temps. De cette solution par les acides dilués l'on précipite une substance incolore, qu'on peut obtenir bien cristallisée par un mélange à chaud d'alcool et d'eau, ayant un point de fusion plus élevé que pour la lactimide employée. Elle fond donc à 204°, tandis que la supposée lactimide fond à 167°.

De même, j'ai obtenu des produits analogues par condensation des aldéhydes nitrobenzoïques avec l'acide

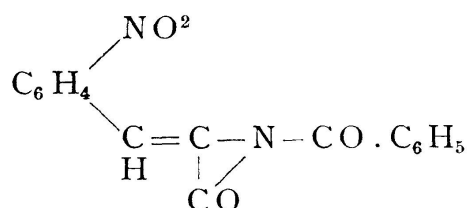
hyppurique, dont les caractères physiques principaux sont :

Benzoylglycine et aldéhyde métnitrobenzoïque. — Aiguilles jaune-faible; point de fusion 172° ; solubles dans le chloroforme et dans l'acétone.

Benzoylglycine et aldéhyde paranitrobenzoïque. — Cristaux d'un jaune très chargé; point de fusion 229° .

Benzoylglycine et aldéhyde ortonitrobenzoïque. — Cristaux soyeux d'un jaune très faible; point de fusion 153° .

Les analyses élémentaires me conduiraient à considérer ces nouveaux trois composés comme des lactimides des acides benzoylammide- (o. m. p.) nitrocinnamiques, c'est-à-dire pour la formule $C_{16} H_{10} N_2 O_4$;



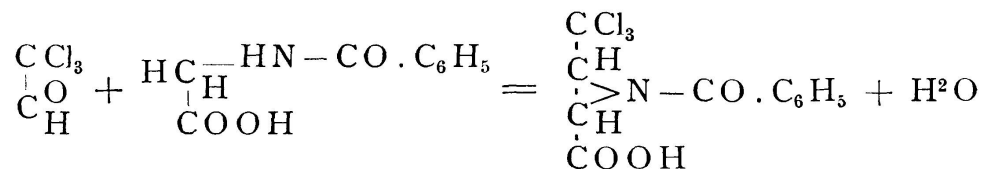
D'un intérêt tout spécial est la préparation du composé suivant :

Benzoylglycine et Chloral.

On obtient la réaction en chauffant à bain-marie dans des tubes scellés et pour dix heures consécutives, des quantités équimoléculaires de benzoylglycine et chloral, au contact de l'anhydride acétique. Il en résulte une solution jaune-orange, qui devient par la suite d'un rouge-sang, et une masse solide qui se dépose. L'acide hyppurique et le chloral non combinés exportés par de l'eau bouillante, on arrive à séparer une substance solide que l'on purifie par cristallisation des solutions étherés et alcooliques.

Le nouveau produit, que j'appelle *acide benzoylimidotrïchlorocrotonique*, se présente en masse cristalline d'aiguilles groupées en étoile d'un beau orange, et fusible près de 196⁰, avec décomposition.

La réaction pourrait être représentée par l'équation:



L'étude complète de ces composés formera l'objet d'une nouvelle communication.

Livourne sur Mer, 1903.

*Laboratoire de Chimie Générale et Technologique
de la Royal Académie Navale.*