Zeitschrift: Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft =

Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della

Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 86 (1903)

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

aldéhydes

Autor: Bertoni, Jacques

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-90109

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: 29.11.2025

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

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 chimistes 1). 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 rélation de ce sujet avec les études dont je m'occupe dépuis longtemps 2), de faire des nouvelles recherches. Comme les premiers résultats offrent un certain intérêt, je les résumerai ici fort en abrégé, en me reservant 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-

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 Ire 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.

¹⁾ Littérature:

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'ebullition par l'eau, à l'o-nitrophénylacétylène qui par l'oxydation de son sel cuprique, produit le dinitrodiphenylacétylène, 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 HC1 sur la lactimide de l'acide benzoylammidoortonitrocinnamique).

En faisant réagir à chaud une solution d'acide benzoylammidoacétique dans un excès d'oxyde acétilique 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:

$$C_{32} H_{24} O_5 N_2$$

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

$$C_{16} H_{13} O_3 N$$

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

3)
$$C_6 H_5 - COH + C_6 H_5 . CO.NH.CH^2.CO_2H = C_{16} H_{18} O_8 N + H_2O$$
,

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

4)
$$\frac{C_{16} H_{13} O_3 N}{C_{16} H_{13} O_3 N} = C_{32} H_{24} O_5 N_2 + H_2 O$$

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

5)
$$C_{6} H_{5}$$

$$C H$$

$$C N . C O . C_{6} H_{5}$$

$$C H$$

$$C O O H$$

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

$$C_{16} H_{14} N_2 O_2$$

auquel il donne la formule structurale

7)
$$C_{6} H^{5}$$
 $C H$
 $C H \cdot NH \cdot CO \cdot C_{6} H_{5} NH$
 $C O O$

et le nom: lactimide de l'acide benzoyldiammidoidrocinnamique.

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:

8)
$$C_{32} H_{24} N_2 O_5$$

qu'ils expliquent par le schema:

$$C_{6} H_{4} \cdot O H$$

$$CH$$

$$C \times NCO \cdot C_{6} H_{5}$$

$$CO$$

$$CO$$

$$CO$$

$$CH$$

$$CO$$

$$CH$$

$$CO$$

$$CH$$

$$CH$$

$$CH$$

$$CH$$

$$CO$$

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

C₆ H₄ . O H
C H

$$\dot{C}$$
 N . CO . C₆ H₅
 \dot{C} H

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

$$\begin{array}{c}
C_6 H_4 \\
C H \\
C > N \cdot CO \cdot C_6 H_5 \quad O \\
C H \\
C O \\
\end{array}$$

qu'on obtient rapidement à cause de l'action de la chaleur sur une solution acétique de l'anydride 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:

12)
$$C_{16} H_{11} N O_3$$

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:

$$C_{16} H_{11} O_2 N$$

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

$$\begin{array}{cccc} \text{16}) & & & C_{16} \ H_{13} \ O_{3} \ N \\ \text{et non pas} & & & \\ \text{17}) & & & & C_{34} \ H_{24} \ O_{5} \ N_{2} \end{array}$$

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

18)
$$C_{16} H_{11} O_2 N$$

dont la formule structurale est la suivante:

$$\begin{array}{c} C_6\,H_5\\ \dot{C}\,H\\ \ddot{C}-N\,.\,C\,O\,.\,C_6\,H_5\\ \dot{C}\,O^{\perp} \end{array}$$

est produite selon cette réaction

20)
$$\begin{array}{cccc}
C_{6}H_{5} & & & C_{6}H_{5} \\
C & & & \dot{C}H \\
C & & & \dot{C}H \\
C & & & \dot{C}H \\
C & & & \dot{C}OOH
\end{array} = \begin{array}{c}
C_{6}H_{5} \\
\dot{C}H \\
\dot{C}OOH
\end{array}$$

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

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

Furfurol et acide benzoylammidoacétique.

Des quantités équimoléculaires d'acide hyppurique et furfurol fûrent 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'anydride 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 filforme, 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 Ca Cl²), par l'analyse élémentaire:

Calculé pour la formule	Trouvé
$C_{14} H_9 N O_3$	
C = 70. 29	C = 70.15
H = 3.76	H = 3.97
N = 5.85	N = 6.03
$\mathrm{O}=$ 20. 10	

Le point de fusion de ce nouveau composé est à 167°. Les chiffres exposées 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:

$$\begin{array}{c} O \\ HC \\ C - CO \\ HC = CH \\ C = O \\ \end{array} + \begin{array}{c} C \\ C \\ - OH \\ C = O \\ \end{array} = \begin{array}{c} O \\ C \\ - CH \\ C = CH \\ HC = CH \\ C - N \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O \\ C = O \\ \end{array}$$

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 métanitrobenzoïque. — Aiguilles jaune-faible; point de fusion 1720; 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 ;

$$C_6 H_4$$
 $C = C - N - CO \cdot C_6 H_5$
 CO

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'anydride 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 éthérés et alcooliques.

Le nouveau produit, que j'appelle acide benzoylimmidotrichlorocrotonique, se présente en masse cristalline d'aiguilles groupées en étoile d'un beau orange, et fusible près de 196°, avec décomposition.

La réaction pourrait être représentée par l'équation:

$$\overset{C \text{ Cl}_3}{\overset{\Gamma}{C} \overset{O}{H}} + \overset{H \text{ C}}{\overset{\Gamma}{H}} \overset{H \text{ N} - \text{ CO} \cdot \text{ C}_6 \text{ H}_5}{\overset{C}{C} \overset{H}{H}} = \overset{\overset{C \text{ Cl}_3}{\overset{C}{C} \overset{H}{H}}}{\overset{C}{C} \overset{H}{H}} \overset{C \text{ O} \cdot \text{ C}_6 \text{ H}_5}{\overset{C}{C} \overset{H}{H}} + \overset{H^2 \text{ O}}{\overset{C}{C} \overset{H}{H}}$$

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.