

Bibliothèque numérique

medic @

**Sommelet, Marcel. - Les cétènes.
Thèse présentée au concours
d'agrégation (Section de chimie et de
toxicologie).**

**1914.
Paris : Paul Dupont
Cote : P30908**

P30908
(1914) 6

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU

CONCOURS D'AGRÉGATION

DU 25 FÉVRIER 1914

(SECTION DE CHIMIE ET TOXICOLOGIE)

LES CÉTÈNES

PAR

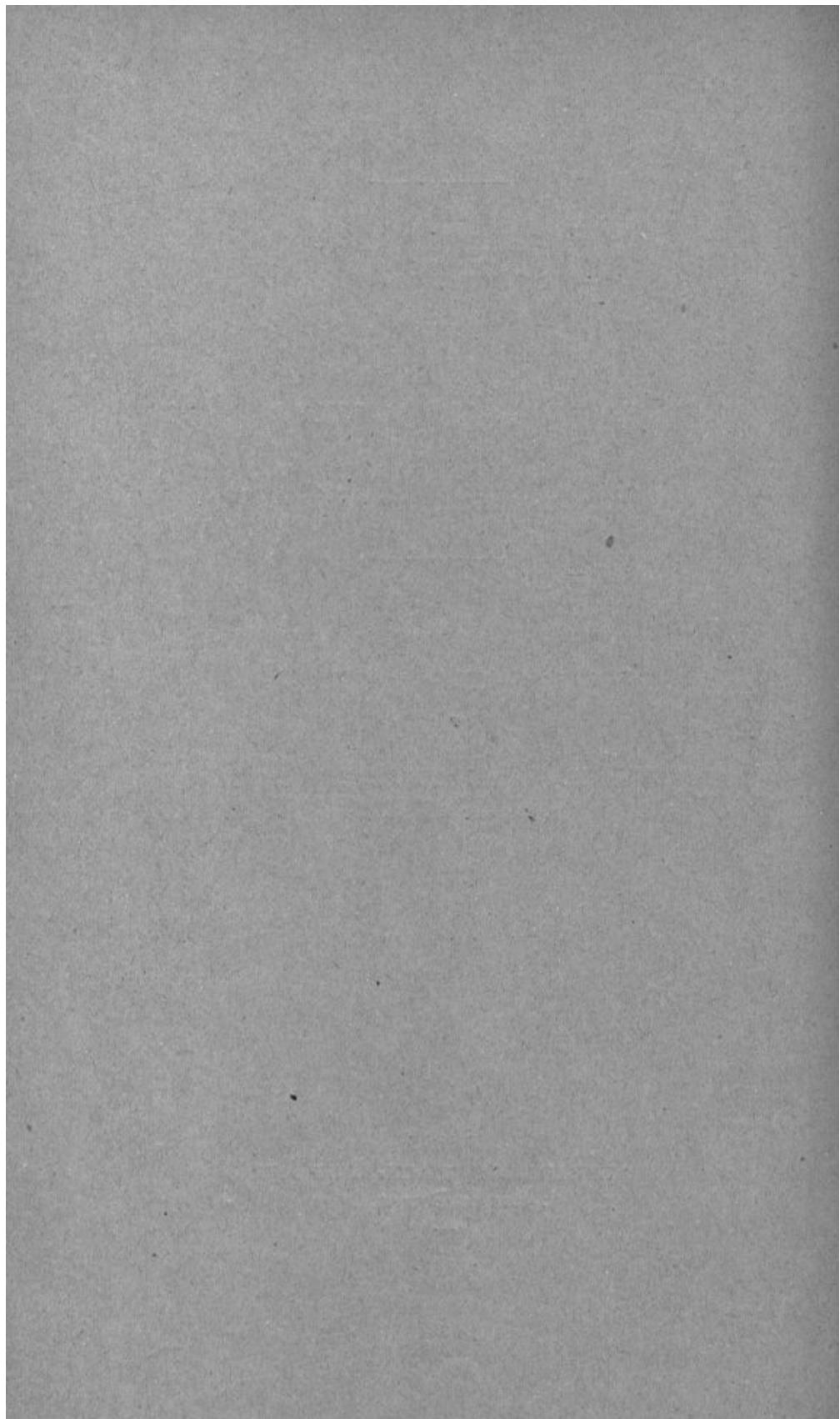
M. Marcel SOMMELET,

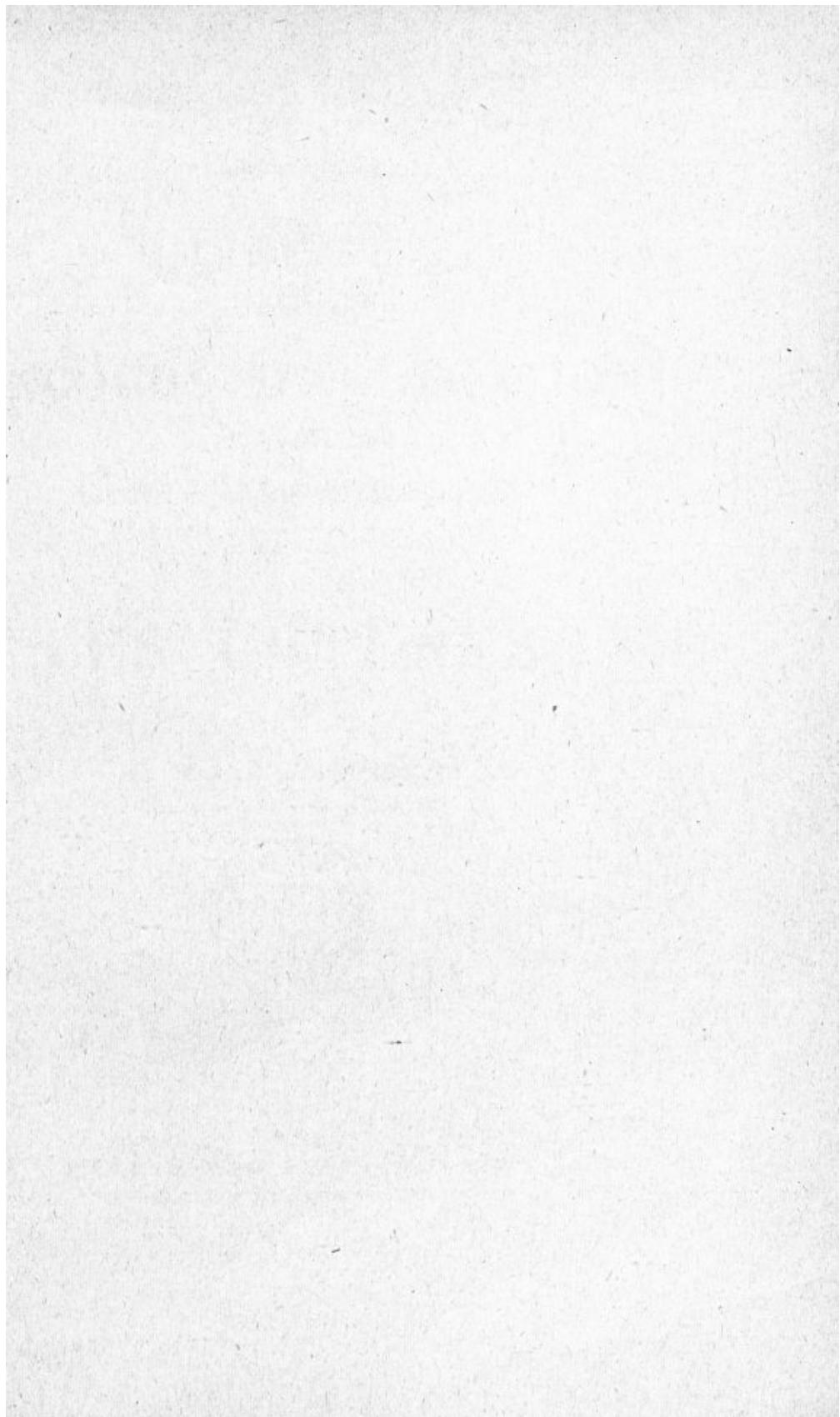
Docteur ès sciences physiques.

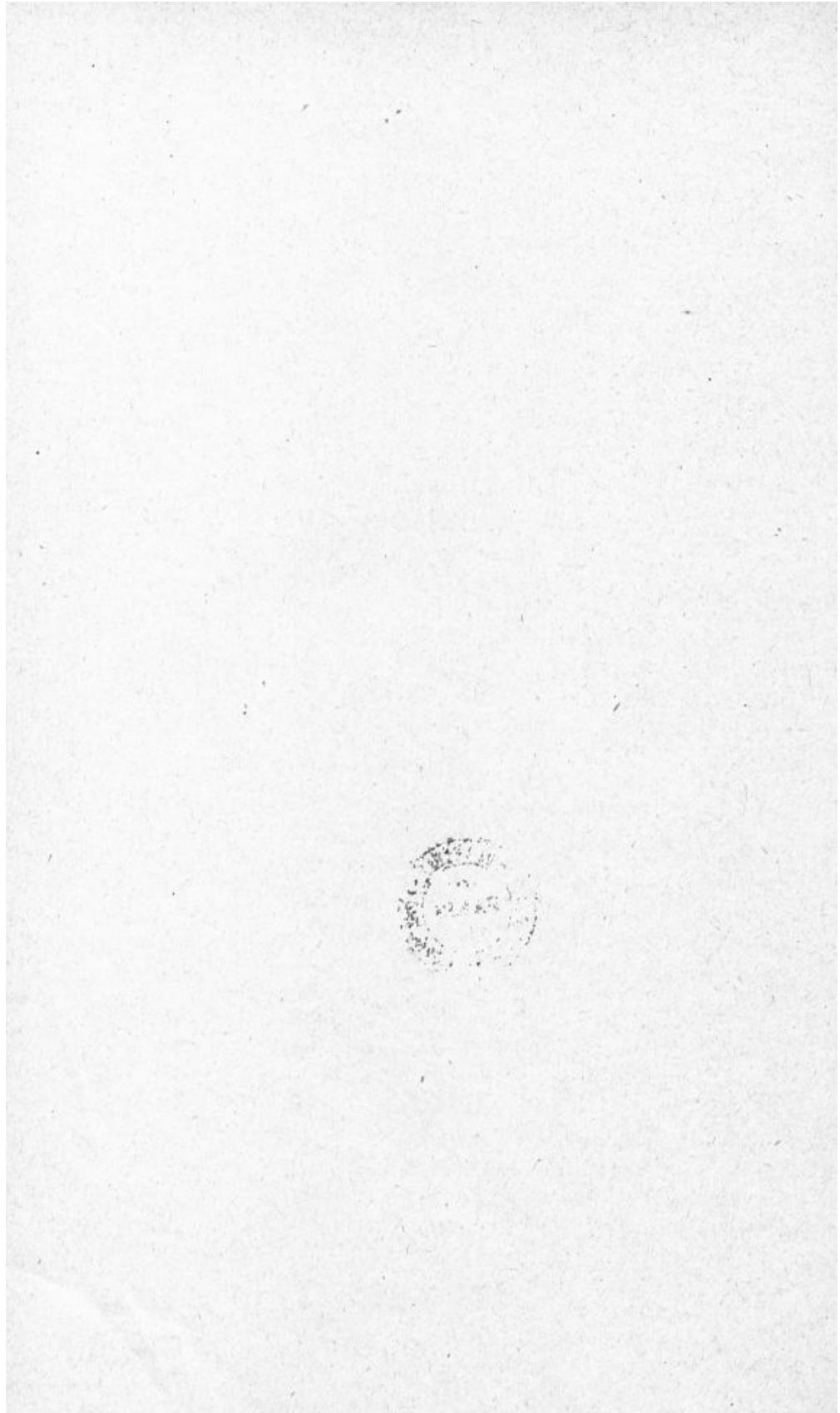


PARIS
IMPRIMERIE PAUL DUPONT
4, RUE DU BOULOI (1^{er})

—
1914







ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU

CONCOURS D'AGRÉGATION

DU 25 FÉVRIER 1914

(SECTION DE CHIMIE ET TOXICOLOGIE)

LES CÉTÈNES

PAR

M. Marcel SOMMELET,

Docteur ès sciences physiques.



PARIS
IMPRIMERIE PAUL DUPONT
4, RUE DU BOULOI (1^{er})

1914

JUGES DU CONCOURS

MM. GAUTIER.
VILLIERS.
BÉHAL.
MOUREU.
LEBEAU.
ASTRE,
FAVREL.

JUGES SUPPLÉANTS

MM. DELÉPINE.
GUERBET.
VALEUR.
BOUGAULT.

SECRÉTAIRE

M. MUSSON.

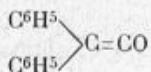
CANDIDATS

MM. ANDRÉ.
DAMIENS.
DOURIS.
FAUCON.
LEROUX.
SOMMELET.



INTRODUCTION

Les cétènes ont été découverts en 1905 par Hermann Staudinger (1); le premier représentant décrit de cette nouvelle série de composés organiques fut le *diphénylcétène* auquel il attribua la formule de constitution suivante :



Les combinaisons de ce type sont donc caractérisées, comme les aldéhydes et les cétones, par un groupement carbonyle CO ; mais, alors que, chez ces dernières, ce groupement se rattache à deux résidus monovalents, il se trouve, chez les cétènes, relié à une seule chaîne carbonée par une double liaison.

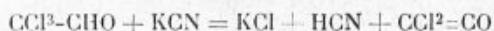
Cette découverte constituait un progrès important, car il semble que, jusque-là, on ait toujours regardé comme impossible l'existence de tels composés. Si l'on a parfois envisagé leur production, on ne l'admettait qu'à titre transitoire, et comme un moyen commode pour interpréter une transformation. On peut, à cet égard, mentionner les deux exemples suivants.

Le premier est relatif à la réaction du cyanure de potassium sur le chloral $\text{CCl}_3\text{-CHO}$ qui donne, comme on sait, naissance à l'acide dichloracétique $\text{CHCl}_2\text{-CO}_2\text{H}$ quand on la réalise en présence d'une petite quantité d'eau et à l'éther correspondant $\text{CHCl}_2\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ quand on remplace l'eau par l'alcool éthylique.

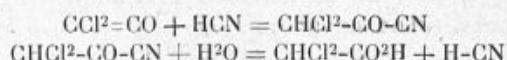
Devant la difficulté que l'on éprouve à interpréter de façon

(1) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 38, p. 1735 ; 1905.

simple cette transformation, Wallach avait supposé, dès 1877 (1), en vue de l'expliquer, la production transitoire d'un corps ayant la constitution d'un cétène. Il admettait que le cyanure de potassium, réagissant comme un alcali, déterminait tout d'abord la production d'acide chlorhydrique aux dépens du chloral; il devait alors se former, d'après l'équation suivante,



un corps que l'on doit, d'après sa formule, regarder comme un cétène dichloré. Or, en vertu des propriétés actuellement connues des cétènes, il eût suffi que le composé ainsi engendré fixât soit une molécule d'eau, soit une molécule d'alcool pour donner naissance à l'acide dichloracétique ou à son éther; mais ce n'est pas là l'explication que donnait Wallach. Selon lui, l'acide cyanhydrique, formé en même temps que le produit transitoire, se combinait avec ce dernier pour engendrer un nitrile α -cétonique dont l'hydrolyse devait conduire à l'acide dichloracétique :



Il faut ensuite arriver jusqu'à l'année 1901 pour voir E. Wedekind (2) émettre, à son tour, l'idée qu'un corps ayant la constitution d'un cétène peut intervenir comme phase intermédiaire dans un processus de réaction. Ce fut à l'occasion d'une étude de l'action exercée par les amines tertiaires sur les chlorures d'acides.

On savait déjà (3) que les chlorures d'acides donnent naissance aux anhydrides d'acides correspondants quand on les soumet successivement à l'action d'une base telle que la pyridine, puis à l'action de l'eau. Wedekind a cherché à déterminer la nature du produit formé dans la première phase de cette réaction en s'adressant à des amines tertiaires différentes de la pyridine et telles que la triéthylamine, la tripropylamine, la benzylpipéridine, etc., qu'il opposait aux chlorures d'acides en présence d'un dissolvant indifférent. Dans ces conditions, Wedekind a observé qu'il n'y avait pas formation, entre les réagissants, de combinaisons d'addition comparables aux sels d'ammoniums quaternaires, mais

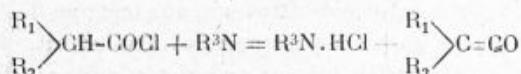
(1) WALLACH, *D. ch. G.*, t. 40, p. 1528; 1877.

(2) E. WEDEKIND, *D. ch. G.*, t. 34, p. 2070; 1901.

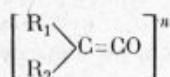
(3) MINUNNI, *Gazz. chim. ital.*, t. 22 (II), p. 213. — KNOLL, *Brevet allemand*, n° 117267.

qu'il y avait, par contre, mise en liberté d'acide chlorhydrique aux dépens du chlorure d'acide et que, dans nombre de cas, la quantité d'hydracide que l'on peut séparer sous la forme du chlorhydrate de la base tertiaire correspond à une élimination complète de l'halogène.

La réaction étant effectuée hors de la présence de l'eau, on ne peut concevoir ce résultat que de deux façons, suivant que la perte d'hydracide porte sur une seule ou sur plusieurs molécules du chlorure d'acide. Dans la première hypothèse, Wedekind formule la réaction de la façon suivante :



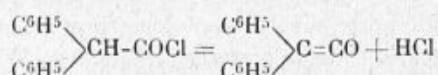
Il attribue donc au produit primaire de la transformation du chlorure d'acide la constitution d'un cétène ; mais, selon lui, ce composé ne peut pas être isolé et, s'il est stable, ce n'est que de façon temporaire et à l'état dissous. Voici ses deux propriétés essentielles. Si, aussitôt qu'il est formé, on le traite par l'eau, on obtient l'anhydride correspondant à l'acide dont on a employé le chlorure ; si on l'abandonne à lui-même, il se transforme, en vertu de son instabilité, en combinaisons plus complexes, qui apparaissent, d'après les résultats de l'analyse élémentaire et de la détermination de poids moléculaire comme ses produits de polymérisation (1) :



Nous verrons dans la suite (page 23) que certains cétènes sont transformés par l'eau en anhydrides d'acides et que l'aptitude à la polymérisation est une caractéristique de ce groupe de combinaisons. En outre, Staudinger a pu préparer l'un de ces cétènes simplement entrevus par Wedekind et montrer, qu'en se polymérisant, ce composé fournit le même produit que la réaction de Wedekind. L'hypothèse émise par ce savant au sujet du mécanisme de la transformation des chlorures d'acides sous l'influence des bases tertiaires semble donc être juste et, s'il ne lui a pas été donné d'isoler un cétène, cela est dû, pour une grande part, à la nature des chlorures d'acides sur lesquels ont porté ses essais

(1) E. WEDEKIND, *Lieb. Ann.*, t. 323, p. 246 ; 1902.

En effet, la formation d'un cétène aux dépens d'un chlorure d'acide a été nettement mise en évidence par Staudinger (1); ce savant a montré que le chlorure de diphenylacyle, sous l'influence de la quinoléine, perd une molécule d'acide chlorhydrique en donnant le diphenylcétène qu'il avait déjà obtenu par une autre voie :



La formule de constitution attribuée aux cétènes les rattache directement aux cétones non saturées et l'on serait, par suite, porté à leur attribuer les mêmes propriétés qu'à ces dernières. On pourrait, par exemple, les rapprocher des alcools vinyliques ou énols qui sont, comme on sait, des alcools éthyléniques dont la fonction alcoolique est portée par un atome de carbone faisant déjà partie d'une liaison éthylénique. La relation susceptible d'exister entre les deux sortes de composés apparaît si l'on rapproche l'une de l'autre leurs formules générales :



On devrait donc s'attendre à voir les cétènes se former par oxydation des énols et inversement les cétènes régénérer les énols par fixation d'hydrogène. Il n'a, toutefois, pas encore été établi de relations de ce genre entre les deux groupes de composés. Les alcools vinyliques répondant au schéma ci-dessus sont d'ailleurs peu nombreux : on ne peut guère mentionner que les alcools méthylanisylvinylique $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4 > \text{CH}^3 > \text{C}=\text{CHOH}$ et méthylpipéronyl-vinylique $\text{CH}_3\text{O}^2: \text{C}_6\text{H}_3 > \text{CH}^3 > \text{C}=\text{CHOH}$ (2), combinaisons peu stables et se transformant aisément en aldéhydes isomériques.

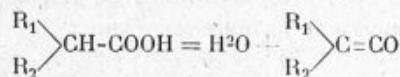
A vrai dire, cétènes et cétones éthyléniques ne possèdent qu'un très petit nombre de réactions communes : on ne trouve pas, pour les cétènes, toutes les combinaisons caractéristiques des cétones : oximes, hydrazones, semicarbazones, etc. Ils apparaissent, avant

(1) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 40, p. 1148 ; 1907 ; *id.*, t. 44, p. 1619 ; 1911.

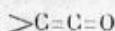
(2) M. TIFFECAU, *C. R.*, t. 144, p. 92^{me} ; t. 145, p. 628 ; 1907 ; *Bull. Soc. chim.* (4), t. 4, p. 106 ; 1907 ; t. 5, p. 396 ; 1909.

tout, comme des combinaisons non saturées qui se prêtent, avec la plus grande facilité, à la formation de dérivés d'addition où la double liaison C=C se trouve seule intéressée ; mais les cétènes se distinguent des combinaisons éthyléniques ordinaires par l'intensité de leur caractère de non saturation, ainsi que par la nature particulière de leurs produits d'addition dont les plus simples sont des dérivés d'acides.

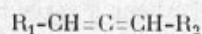
En raison de ce dernier fait, les cétènes devraient être aussi rapprochés des anhydrides d'acides ; on peut, jusqu'à un certain point, les considérer comme des anhydrides d'un genre spécial, dérivant des acides par déshydratation intramoléculaire :



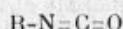
Les cétènes apparaissant comme assez éloignés, d'une part des cétones éthyléniques dont les propriétés fonctionnelles leur manquent et, d'autre part, des combinaisons éthyléniques, à cause du caractère qu'imprime à leurs dérivés d'addition la persistance du groupe CO, on est légitimement conduit à admettre une *fonction cétène définie par le groupement fonctionnel céténique* :



Ce groupement fonctionnel contient un système de deux doubles liaisons contigües tel que celui qu'on rencontre chez les hydrocarbures du groupe de l'allène :



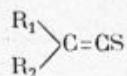
et, avec plus d'analogie encore, chez les éthers isocyaniques :



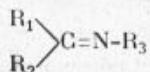
Il n'est d'ailleurs pas sans intérêt de faire remarquer qu'à cette ressemblance entre la constitution des cétènes et celle des éthers isocyaniques correspondent certaines analogies dans les modes de formation et de réaction.

La grande réactivité des cétènes et la relation qu'on admettait entre cette propriété et la forme du groupement fonctionnel ont conduit à chercher des composés de constitution analogue où le radical CO eût été remplacé par un reste de même caractère chimique.

La parenté si étroite qui existe entre l'oxygène et le soufre, surtout au point de vue de leurs combinaisons organiques, portait naturellement à envisager l'existence de cétènes sulfurés répondant à la constitution suivante :

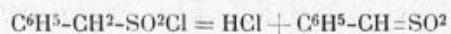


Jusqu'ici on n'a pas encore pu préparer de représentant à fonction simple de cette nouvelle classe de corps auxquels Staudinger a donné, par avance, le nom de *thiocétènes* (1). Ce savant n'a pas obtenu de résultats plus favorables de ses tentatives en vue d'obtenir les imènes de formule théorique :

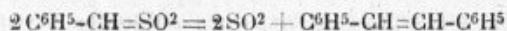


qui ne seraient autre chose que les imines dérivées des cétènes.

Suivant un autre ordre d'idées, E. Wedekind et D. Schenk (2) ont cherché à préparer les sulfènes ou cétènes dans lesquels le groupement CO eût été remplacé par le groupement SO²; ils ont, dans ce but, appliqué aux chlorures des acides sulfonyques la réaction déjà appliquée par l'un d'eux aux chlorures des acides carboxylés. En faisant réagir la triéthylamine sur le chlorure de l'acide benzylsulfonique ils ont observé que, comme pour les acides ordinaires, la base tertiaire détermine la séparation de tout l'halogène à l'état d'hydracide; on devait donc s'attendre à voir se former le phénylsulfène d'après le schéma suivant :



mais le phénylsulfène est instable et il se dissocie, aussitôt formé, en anhydride sulfureux et phénylméthylène C₆H₅-CH=; ce dernier, incapable d'exister par lui-même, se double en formant le stilbène :

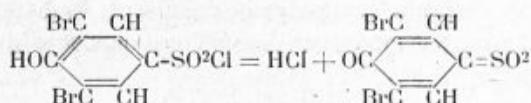


Le groupe SO² semble donc être, ici, moins solidement rattaché au carbone que le groupe CO chez les cétènes. Cependant

(1) H. STAUDINGER, *Lieb. Ann.*, t. 356, p. 55; 1907.

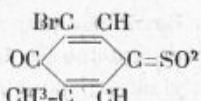
(2) E. WEDEKIND et D. SCHENK, *D. ch. G.*, t. 44, p. 198; 1911.

Zincke (1) a préparé un certain nombre de combinaisons qu'il désigne sous le nom de *sulfoquinones* et qui possèdent la constitution de véritables sulfènes. C'est ainsi qu'il a constaté que le chlorure de l'acide dibromo-2,6-phénol-sulfonique-4, soumis à l'action d'un réactif alcalin peu énergique, tel que l'acétate de sodium, perd une molécule d'acide chlorhydrique et se transforme en dibromosulfoquinone :

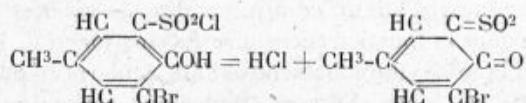


La structure du produit ainsi obtenu est analogue à celle de la paraquinone ordinaire.

Le chlorure de l'acide bromo-3-crésol-1,2-sulfonique-5 conduit de même à la bromo-3-p-tolusulfoquinone :



Zincke et Kempf (2) ont même pu préparer, suivant cette méthode, une sulfoquinone de la série ortho, la bromo-5-méthyl-1-orthosulfoquinone, à partir du chlorure de l'acide bromo-5-crésol-1,4-sulfurique-3 :



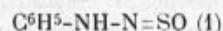
Ces sulfoquinones sont peu stables et se polymérisent aisément.

On ne connaît d'ailleurs pas de composés sulfurés et azotés caractérisés par le groupement $\text{-N}=\text{SO}^2$ et qui, par suite, présenteraient avec les sulfènes les mêmes relations que les éthers isocyaniques avec les cétènes ; les corps déjà décrits quis'en rap-

(1) Th. ZINCKE et R. BRUNE, *D. ch. G.*, t. 41, p. 902; 1908; t. 44, p. 185; 1911.

(2) Th. ZINCKE et KEMPF, *D. ch. G.*, t. 44, p. 413; 1911.

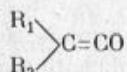
procheraien le plus sont les thionylamines telles que la thionyl-aniline $C_6H_5-N=SO$ et la thionylphénylhydrazine :



C'est à Staudinger que l'on doit la nomenclature propre aux cétènes : le premier terme ou *cétène proprement dit* répond à la formule de constitution $CH_2=CO$; les termes plus élevés sont regardés et désignés comme ses produits de substitution; de sorte qu'il y aura à envisager des cétènes monosubstitués :



et des cétènes bisubstitués :



Suivant les principes de nomenclature adoptés à Genève, les cétènes seraient à désigner, comme les cétones éthyléniques, par le suffixe *énone* et il n'y aurait, pour mettre en évidence leur caractère spécial, que la similitude des chiffres fixant la position du groupement CO et celle de la double liaison dans la chaîne. A ce point de vue, le terme de cétène, adopté par Staudinger, n'est pas sans présenter quelque supériorité.

En dehors des cétènes à fonction simple qui comprennent les dérivés monosubstitués et disubstitués du cétène proprement dit, on connaît aujourd'hui un certain nombre de cétènes à fonction complexe dont la fonction accessoire est une fonction dérivé halogéné chez le méthylbromocétène et l'éthylchlorocétène, une fonction éther-sel chez l'éther éthylcétène-carbonique et une deuxième fonction cétène dans le sous-oxyde de carbone $CO=C=CO$; ce dernier est actuellement le seul dicétène connu.

Si la classe des thiocétènes n'est aujourd'hui représentée par aucun cétène à fonction simple, on peut toutefois y rattacher le sous-sulfure de carbone; Stock et Praetorius (2), qui ont repris récemment l'étude de ce composé lui attribuent la formule de constitution suivante : $CS=C=CS$ qui en fait l'analogue du sous-oxyde de carbone.

(1) MICHAELIS, *D. ch. G.*, t. 24, p. 746; 1891; t. 27, p. 2549; 1894.

(2) H. STOCK et P. PRÆTORIUS, *D. ch. G.*, t. 45, p. 3568; 1912.

Cet exposé comprendra trois parties :

Dans la première, nous ferons l'étude des composés ne possédant qu'une seule fonction cétène. Après avoir passé en revue les modes de préparation, les propriétés chimiques et les conditions de polymérisation communs à tous les monocétènes, nous décrirons les cétènes monosubstitués ; l'exposé des caractères spéciaux aux cétènes disubstitués viendra ensuite, nous le ferons suivre de l'étude particulière de chacun d'eux et nous y rattacherons celle des monocétènes à fonction complexe.

La deuxième partie comprendra l'étude du sous-oxyde de carbone et la troisième sera réservée à celle du sous-sulfure.

CÉTÈNES ACTUELLEMENT PRÉPARÉS

1^o CÉTÈNES OXYGÉNÉS.

Cétène proprement dit.....	$\text{CH}^2=\text{CO}$
----------------------------	-------------------------

Dérivés monosubstitués du cétène.

Méthylcétène.....	$\text{CH}^3-\text{CH}=\text{CO}$
Ethylcétène.....	$\text{C}^2\text{H}^5-\text{CH}=\text{CO}$
Phénylcétène	$\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}=\text{CO}$

Dérivés bisubstitués du cétène.

Diméthylcétène	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \\ \text{CH}^3 > \text{C}=\text{CO} \end{array}$
Diéthylcétène.....	$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \\ \text{C}^2\text{H}^5 > \text{C}=\text{CO} \end{array}$
Méthylphénylcétène	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \\ \text{C}^6\text{H}^5 > \text{C}=\text{CO} \end{array}$
Diphénylcétène	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \\ \text{C}^6\text{H}^5 > \text{C}=\text{CO} \end{array}$
Diphénylène-cétène.....	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ \\ \text{C}^6\text{H}^4 > \text{C}=\text{CO} \end{array}$
Ethylechlorocétène.....	$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \\ \text{Cl} > \text{C}=\text{CO} \end{array}$
Méthylbromocétène.....	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \\ \text{Br} > \text{C}=\text{CO} \end{array}$
Ether éthylcétène-carbonique.....	$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5-\text{OOC} \\ \\ \text{C}^2\text{H}^5 > \text{C}=\text{CO} \end{array}$

Dicétène.

Sous-oxyde de carbone	$\text{CO}=\text{C}=\text{CO}$
-----------------------------	--------------------------------

2^o THIOCÉTÈNE.

Sous-sulfure de carbone.....	$\text{CS}=\text{C}=\text{CS}$
------------------------------	--------------------------------

PREMIÈRE PARTIE

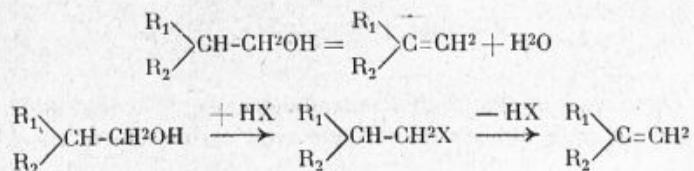
MONOCÉTÈNES

CHAPITRE PREMIER

Préparation des cétènes. — Leurs caractères généraux.

I. — PRÉPARATION DES CÉTÈNES.

En raison de l'analogie de constitution qui existe entre les cétènes $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_2 > C = CO \end{array}$ et les hydrocarbures éthyléniques $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_2 > C = CH^2 \end{array}$, il semble que les premiers pourraient être préparés à partir des acides suivant les méthodes employées pour préparer les seconds à partir des alcools primaires $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_2 > CH - CH^2 OH \end{array}$. Les deux procédés, les plus fréquemment utilisés dans ce dernier cas consistent, soit à déshydrater les alcools par la chaleur ou par les réactifs (acide sulfurique ou anhydride phosphorique), soit à transformer les alcools en éthers halogénés, que l'on soumet à l'action des alcalis en solution alcoolique :



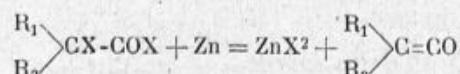
Par conséquent on devrait, pour obtenir les cétènes, s'adresser aux acides ou à leurs dérivés halogénés, chlorures ou bromures.

Mais les acides organiques sont des combinaisons très stables en général, et leur déshydratation directe avec formation d'un cétène n'est possible que dans le seul cas de l'acide malonique. Dans le cas d'un acide monobasique, tel que l'acide acétique, l'effet de la déshydratation porte sur deux molécules de l'acide et l'on n'obtient que l'anhydride normal. Pour assurer une déshydratation plus avancée avec formation d'un cétène, il serait donc nécessaire de recourir à des agents de déshydratation très énergiques et d'opérer à température relativement élevée, conditions où un cétène ne pourrait pas subsister. Comme l'ont observé O. Diels et G. Meyerheim (1), si l'on essaie de déshydrater l'acide acétique par l'anhydride phosphorique à haute température, on obtient l'acide déhydracétique, composé susceptible de se former par polymérisation du cétène le plus simple $\text{CH}_2=\text{CO}$.

Des travaux récents ont montré que les alcools pouvaient être transformés en hydrocarbures éthyléniques quand on chauffe leurs vapeurs en présence de diverses substances minérales jouant le rôle d'agents catalytiques ; dans des conditions analogues, les acides ne se déshydratent pas, ils subissent une décomposition avancée avec mise en liberté d'anhydride carbonique et production d'une acétone symétrique.

Quant aux chlorures et aux bromures d'acides, les alcalis fixes ne pouvant être utilisés pour les transformer en cétènes par perte d'hydronium, il faut employer des réactifs tels que les amines tertiaires : c'est la réaction utilisée par Wedekind, dont nous avons déjà fait mention, mais elle n'est pas toujours utilisable en vue de la préparation des cétènes, à cause de l'action polymérisante qu'exercent les bases tertiaires sur ces derniers.

Il n'existe qu'une seule méthode générale permettant d'arriver aux cétènes et c'est elle qui a conduit Staudinger à leur découverte (2) ; elle consiste à soumettre un chlorure ou un bromure d'acide α -halogéné à l'action réductrice d'un métal tel que le zinc :



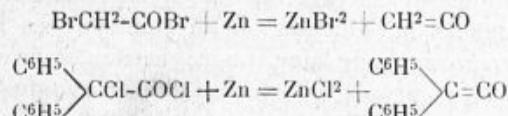
Cette réaction dont l'effet se traduit par l'enlèvement de l'halogène aux deux atomes de carbone avec établissement entre eux

(1) O. DIELS et G. MEYERHEIM, *D. ch. G.*, t. 40, p. 356; 1907.

(2) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 38, p. 1735; 1905.

d'une nouvelle liaison, rappelle de tous points la transformation des dérivés dihalogénés-1.2 des hydrocarbures saturés en hydrocarbures éthyléniques. Le bromure d'éthylène, par exemple, traité par le zinc (1) ou par le magnésium (2), perd ses deux atomes de brome et régénère l'éthylène, suivant un processus inverse de celui de sa formation.

Les principaux cétènes actuellement connus ont pu être obtenus par ce procédé de réduction. Le bromure de bromacétyle donne ainsi naissance au cétène proprement dit, et le chlorure de diphenyl- α -chloracétyle, au diphenylcétène :



Le dérivé halogéné n'est mis à réagir sur le métal qu'à l'état dilué et on ne peut s'adresser qu'à des dissolvants organiques indifférents. L'expérience a montré que, si l'on utilise le zinc, la réduction s'effectue facilement en présence de liquides oxygénés tels que l'acétone, l'éther, l'éther acétique, qui sont capables de dissoudre le sel métallique qui prend naissance. Il n'en est plus de même pour les dissolvants hydrocarbonés tels que le benzène, le toluène, la ligroïne où les sels halogénés de zinc ne se dissolvent pas.

Le choix du dissolvant dépend encore de la nature du cétène à obtenir. Si l'on veut, par exemple, isoler le diméthylcétène à l'état de pureté, il ne faudra pas employer l'éther dont la volatilité est trop grande et le point d'ébullition trop voisin de celui du cétène pour permettre une séparation des deux corps par distillation fractionnée. Dans ce cas, il y aurait, semble-t-il, intérêt à utiliser un dissolvant à point d'ébullition élevé ; des tentatives de ce genre ont été faites en recourant plus spécialement à des éthers sels : acétate d'isobutyle, benzoates de méthyle et d'éthyle. En leur présence la réduction paraît s'accomplir facilement, mais le cétène formé se polymérise à cause de la température élevée à laquelle peut se trouver porté le mélange en réaction du fait de la chaleur dégagée (3). En général, c'est l'éther acétique qui,

(1) GLADSTONE, *D. ch. G.*, t. 7, p. 364 ; 1874. SABANEIEFF, *Journ. phys. chim. russe*, t. 9, p. 33 ; 1877.

(2) TISSIER et GRIGNARD, *C. R.*, t. 132, p. 835 ; 1901.

(3) H. STAUDINGER et H. W. KLEVER: *D. ch. G.*, t. 39, p. 968 ; 1906

dans les cas de ce genre, a fourni les meilleurs résultats, non toutefois, sans qu'on discerne encore ici l'influence de la température de réaction sur les rendements en cétène. Dans le cas du bromure de bromacétyle, que le zinc transforme en cétène, H. Staudinger et Klever (1) ont obtenu des rendements de 12 à 13 0/0 en employant l'éther et de 8 à 10 0/0 pour l'éther acétique ; la différence est encore plus nette pour le chlorure de dibromomalonyle (2) qui fournit dans l'éther un rendement de 80 0/0 en sous-oxyde de carbone et dans l'éther acétique un rendement de 40 à 50 0/0.

Parmi les différents métaux mis en expérience, c'est le zinc qui assure le mieux la réduction : on l'a employé sous forme de copeaux, de tournure ou de laine. Le magnésium, pour un même dérivé halogéné, en présence d'éther ou d'éther acétique, fournit des rendements comparables à ceux qu'on obtient au moyen du zinc ; en présence d'hydrocarbures, benzène, toluène, xylène, il reste inerte vis-à-vis du bromure d' α -bromo-isobutyryle, même lorsqu'on l'a rendu actif selon les indications de von Baeyer (3). L'argent peut aussi être utilisé, mais il agit plus faiblement ; on n'observe qu'un effet minime ou nul en s'adressant au sodium, au potassium, au calcium, au cadmium, au fer ou à l'aluminium (4).

On a tenté la mise en réaction d'un assez grand nombre de chlorures ou de bromures d'acides halogénés (5). Parmi les composés de la série grasse, les plus aptes à réagir sont les chlorures ou les bromures d'acides α -bromés ; la réduction est plus facile pour un dérivé halogéné tertiaire que pour un dérivé secondaire et, pour ce dernier, plus que pour un dérivé primaire. Les chlorures α -chlorés tels que $\text{ClCH}_2\text{-COCl}$ ne sont pas, en général, réduits par le zinc. Staudinger et Kubinsky, qui ont examiné de façon approfondie la manière d'être des dérivés de l'acide acétique, ont démontré que, dans ce cas, la non-entrée en

(1) H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 41, p. 595; 1908.

(2) H. STAUDINGER et ST. BEREZA, *D. ch. G.*, t. 41, p. 4465; 1908.

(3) A. von BAEYER, *D. ch. G.*, t. 38, p. 2759; 1905.

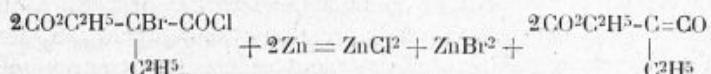
(4) H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 39, p. 968; 1906. — H. STAUDINGER et J. KUBINSKY, *D. ch. G.*, t. 42, p. 4213; 1909.

(5) H. STAUDINGER et J. KUBINSKY, *D. ch. G.*, t. 42, p. 4213; 1909. — H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 38, p. 1735; t. 39, p. 3062; t. 40, p. 1145. — H. STAUDINGER et L. RUZICKA, *Lieb. Ann.*, t. 380, p. 278; 1911. — H. STAUDINGER, *Lieb. Ann.*, t. 356, p. 51; 1907. — H. STAUDINGER et ST. BEREZA, *D. ch. G.*, t. 42, p. 4908; 1909; H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 41, p. 906; 1908.

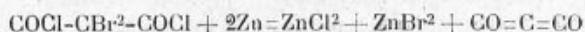
réaction était due à la faible mobilité de l'atome de chlore fixé sur le groupement CH_2 : les dérivés chlorés $\text{ClCH}_2\text{-COCl}$ et $\text{ClCH}_2\text{-COBr}$ ne sont pas modifiés par le zinc, tandis que les dérivés bromés $\text{BrCH}_2\text{-COCl}$ et $\text{BrCH}_2\text{-COBr}$ fournissent respectivement en cétène des rendements de 3 à 4 0/0 et de 7 à 13 0/0. La mobilité d'un atome de chlore est fortement accrue lorsqu'il se trouve au voisinage d'une substitution phénylée : les chlorures de phénylacétyle, de diphenylacétyle, de diphenylène-acétyle α -chlorés réagissent vivement sur le zinc ; un chlorure tel que le chlorure de méthylphénylacétyle α -chloré où l'atome de chlore est contigu à deux substitutions, l'une phénylée, l'autre acyclique, réagit, comparativement, de façon plus lente.

Parmi les chlorures d'acides saturés α -polyhalogénés, le seul examiné a été le chlorure de trichloracétyle ; il donne lieu, au contact du zinc, à une vive réaction mais le dichlorocétène $\text{Cl}^2\text{C=CO}$ qui devrait se former ne semble pas être isolable ; il en est de même, parmi les dérivés des acides $\alpha.\beta$ -non saturés, pour le chlorure de cinnamyle α -bromé qui aurait dû conduire au benzylidène-cétène $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH=C=CO}$.

Dans le groupe des acides bibasiques, Staudinger a obtenu des résultats positifs à partir d'un chlorure à fonction éther-sel, le chlorure éther éthylmalonique bromé, et à partir du chlorure ou du bromure de malonyl dibromés ; le premier de ces composés l'a conduit à l'éther éthylcétène-carbonique :



et les seconds lui ont fourni le sous-oxyde de carbone :



La conduite même de l'opération est simple. Lorsqu'on a mis en contact le zinc et le chlorure d'acide convenablement dilué, la réaction se déclare le plus souvent de façon spontanée ou après un léger chauffage ; s'il n'en est pas ainsi, ce qui arrive parfois, on peut l'amorcer par addition d'une petite quantité d'éther aqueux, de chlorure mercurique ou bien encore en ajoutant du zinc déjà attaqué par un chlorure halogéné facile à réduire tel que le chlorure de diphenyl- α -chloracétyle. La transformation, une fois commencée, se poursuit d'elle-même et, en général, de façon rapide.

Dans cette préparation, il faut tenir compte de deux propriétés fort importantes à savoir que certains cétènes s'oxydent spontanément au contact de l'air et que presque tous se polymérisent aisément. Il sera donc nécessaire, tant au cours de la préparation que des diverses manipulations qu'on leur fera subir, de les maintenir constamment à l'abri de l'air, en contact avec un gaz inerte : hydrogène ou anhydride carbonique parfaitement desséchés ; on les soustraira le plus rapidement possible à l'action polymérisante de la chaleur et des sels halogénés du zinc. Pour les cétènes de faible poids moléculaire, qui sont très volatils, on arrive facilement à les éliminer, aussitôt qu'ils sont formés ; il suffit d'effectuer la réaction dans un appareil distillatoire et de la conduire assez vivement pour que le dissolvant, éther ou éther acétique, se maintienne en ébullition ; ses vapeurs se condenseront en entraînant avec elles le cétène. Dans le cas des cétènes peu volatils, la solution éthérée obtenue après la réduction est débarrassée du sel de zinc qu'elle contient par addition d'éther de pétrole qui le rend insoluble.

II. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES CÉTÈNES.

Suivant la grandeur de leurs poids moléculaires, les cétènes sont gazeux, liquides ou solides.

Le cétène proprement dit et le sous-oxyde de carbone sont, dans les conditions ordinaires de pression et de température, des gaz d'odeur forte qu'un refroidissement suffisamment énergique liquéfie.

Les dérivés diméthylé, diéthylé, méthylphénylé, diphénylé du cétène, l'éther éthylcétène-carbonique sont liquides.

Le diphényle-cétène est solide.

Au point de vue de la coloration, ils se répartissent en deux groupes. Le cétène et le sous-oxyde de carbone, sous quelque état qu'on les considère, sont incolores ; il en est de même pour le méthylcétène et l'éthylcétène, en solution éthérée, à la température ordinaire ou à basse température, ainsi que pour l'éther éthylcétène-carbonique. Par contre, les dérivés dialcoylés du cétène sont tous colorés ; la coloration apparaît déjà chez le diméthylcétène qui se présente comme un liquide jaunâtre à 0° et même à — 80°, elle est plus prononcée chez le diéthylcétène ; le méthylphénylecétène est un liquide de couleur orangé clair plus foncé que les précédents, mais moins que le diphénylecétène ;

celui-ci, à l'état liquide, est aussi coloré qu'une solution concentrée de bichromate de potassium, quand on le refroidit par un mélange réfrigérant, il se solidifie en cristaux jaune-paille. Le diphenylène-cétène est un solide jaune d'or, et, par fusion, il se transforme en un liquide rouge-grenat.

Le groupement $>\text{C}=\text{CO}$ est donc chromophore.

Les cétènes sont plus ou moins stables à la distillation. Le point d'ébullition d'un cétène $\frac{\text{R}_1}{\text{R}_2}>\text{C}=\text{CO}$ est inférieur à celui de la cétone correspondante $\frac{\text{R}_1}{\text{R}_2}>\text{C}=\text{O}$. Le diméthylcétène et le diéthylcétène bouillent sans décomposition sous la pression ordinaire; le méthylphénylcétène, le diphenylcétène, l'éther éthylcétène-carbonique ne peuvent être distillés que sous pression réduite. Le diphenylcétène ne distille qu'en partie sous la pression ordinaire. Le diphenylène-cétène est indistillable même dans le vide.

III. — PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES CÉTÈNES.

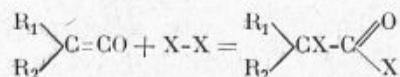
Des modifications que les cétènes peuvent subir de la part des agents physiques, une seule a été l'objet d'une étude un peu détaillée, c'est leur décomposition sous l'influence de la chaleur.

Vis-à-vis des réactifs, leur manière d'être apparaît, du point de vue théorique, comme assez uniforme. Dans la plupart de leurs transformations, ils se comportent comme des combinaisons non saturées; des deux doubles liaisons que présente le groupement $\text{C}=\text{C}=\text{O}$, celle du carbonyle reste inactive, l'autre entrant seule en jeu pour la formation des produits d'addition.

Mais, si cette manière d'être les rapproche des combinaisons éthyléniques ordinaires, l'énergie avec laquelle se manifeste leur non-saturation les rattache plutôt à des produits fortement réactifs tels que les éthers isocyaniques.

En tant que composés non saturés, les cétènes donnent lieu à deux sortes de réactions d'addition suivant que la partie qui leur est surajoutée dans l'addition provient d'une combinaison saturée ou d'une combinaison elle-même non saturée.

Le mécanisme de fixation peut être, dans le premier cas, envisagé de la manière suivante : le composé saturé X-X se dissocie en deux tronçons monovalents qui viennent saturer la double liaison $\text{C}=\text{C}$ du cétène.



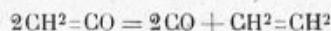
Dans le second cas, le composé non saturé X=X et le cétène qu'on lui oppose se transformeraient, leurs doubles liaisons devenant liaisons simples, en groupements divalents qui se satureraient réciproquement.

Nous passerons successivement en revue la décomposition des cétènes par la chaleur, puis leurs réactions d'addition.

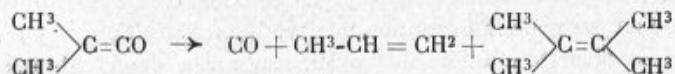
1° Action de la chaleur sur les cétènes.

Tout en étant facilement polymérisables à température relativement basse, les cétènes, à l'état de vapeur, résistent de façon remarquable à l'action de la chaleur et ne se décomposent qu'à température élevée.

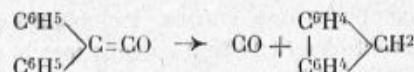
D'après Schmidlin et Bergmann (1), le cétène ne subit de modification qu'au-dessus de 600° : il donnerait alors naissance à de l'oxyde de carbone et à de l'éthylène :



Staudinger et Endle (2) ont étudié la décomposition subie par les vapeurs du diméthylcétène et du diphenylcétène quand on les fait arriver dans un tube chauffé entre 600 et 700°. Le premier fournit alors de l'oxyde de carbone, du propylène et du tétraméthyléthylène :



et le second, de l'oxyde de carbone et du fluorène :

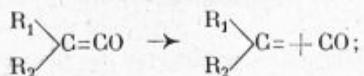


Ces résultats ont conduit Staudinger à admettre que le premier

(1) SCHMIDLIN et BERGMANN, *D. ch. G.*, t. 43, p. 2821; 1910.

(2) H. STAUDINGER et R. ENDLE, *D. ch. G.*, t. 46, p. 1437; 1913.

effet produit par la chaleur sur les cétènes est une dissociation :



il y aurait formation transitoire du méthylène $\text{CH}^2=$ dans le cas du cétène et de ses dérivés diméthylé $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^3 > \text{C=} \end{array}$ et diphenylé $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 > \text{C=} \end{array}$ pour les deux autres cas mentionnés; comme ces groupements ne peuvent pas exister à l'état libre, on ne voit apparaître comme résultats de la décomposition que leurs produits d'isomérisation (propylène et fluorène) ou de polymérisation (éthylène, tétraméthyléthylène).

Cette manière de voir est d'ailleurs en parfait accord avec d'autres observations recueillies au cours de recherches effectuées dans le but de préparer des dérivés du méthylène, où le carbone existerait, conformément aux vues de Nef, à l'état divalent : on isole alors des produits qui résultent du doublement du résidu non saturé cherché. Nous indiquerons comme exemples la production du stilbène à partir du chlorure de benzyle, du dichlorure de tolane à partir du chlorure de benzylidène, du téraphényléthylène à partir du diphenylchlorométhane quand on soumet les vapeurs des composés halogénés précédents à l'action décomposante d'une spirale de platine chauffée par le passage du courant électrique (1).

L'oxyde de carbone semble être l'un des termes de la décomposition subie par le sous-oxyde de carbone à très haute température (2) :



2^e Réactions d'addition simple des cétènes.

Nous passerons successivement en revue l'action exercée sur les cétènes par les corps simples, par les composés minéraux et par les composés organiques.

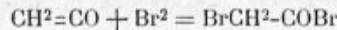
(1) LÖER, *Ztschr. f. Elektrochemie*, t. 7, p. 903; *D. ch. G.*, t. 36, p. 3059; 1903. — H. STAUDINGER et O. KUPFER, *D. ch. G.*, t. 44, p. 2194; 1911. — ENGLER et BETHGE, *D. ch. G.*, t. 7, p. 1128; 1874.

(2) DIELS et WOLFF, *D. ch. G.*, t. 40, p. 361; 1907.

A. — Action des corps simples.

a) *Action des halogénés.* — Le seul cas bien étudié concerne le brome qui se fixe sur les cétènes suivant le même processus que sur les carbures éthyléniques ; il y a production d'un bromure d'acide α -bromé. L'addition est très rapide.

Le cétène (1) se transforme ainsi en bromure de bromacétyle



et le diphenylcétène (2) en bromure de diphenylacétyle α -bromé. Il est à remarquer que ces bromures d'acides, sous l'influence du zinc, régénèrent le cétène initial.

L'iode semble aussi se fixer sur le diphenylcétène.

Signalons ici l'action exercée sur les cétènes par les pentachlorure et pentabromure de phosphore : ces réactifs qui, habituellement, transforment les aldéhydes et les cétones en dérivés dihalogénés en remplaçant l'atome d'oxygène par deux atomes d'halogène donnent avec un cétène les mêmes produits que les halogénes libres ; ils semblent se dissocier tout d'abord en $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ et $\text{PBr}_3 + \text{Br}_2$. Ils donnent, en effet, à 100°, avec le diphenylcétène, les chlorure α -chloré et bromure α -bromé de diphenylacétyle.

b) *Action de l'oxygène.* — L'air sec est sans action sur le cétène (3) en solution éthérée, de même que sur le méthylcétène, l'éthylcétène (4) et l'éther éthylcétène-carbonique (5).

Le sous-oxyde de carbone semble également inoxydable.

Par contre, les dérivés bisubstitués du cétène s'oxydent spontanément avec une grande rapidité.

Le diméthylcétène (6) et le diéthylcétène (7), au contact de l'oxygène, donnent naissance à des peroxydes blancs, peu solubles dans les dissolvants organiques ; ces peroxydes ne sont

(1) N. Th. M. WILSMORE et A. W. STEWART, *Chem. Soc.*, t. 91, p. 1938 ; 1907. — H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 41, p. 594 ; 1908.

(2) H. STAUDINGER, *Lieb. Ann.*, t. 356, p. 51 ; 1907.

(3) H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 41, p. 598 ; 1908.

(4) H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 41, p. 907 ; 1908.

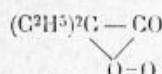
(5) H. STAUDINGER et St. BEREZA, *D. ch. G.*, t. 42, p. 4909 ; 1909.

(6) H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 39, p. 968 ; 1906.

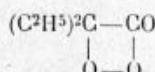
(7) H. STAUDINGER et E. OTT, *D. ch. G.*, t. 41, p. 2208 ; 1908. — H. STAUDINGER et J. MAIER, *Lieb. Ann.*, t. 401, p. 292 ; 1913 ; *Chem. Zeit.*, t. 35, p. 1097 ; 1911. Voir H. STAUDINGER, *Die Ketene*, p. 49.

stables qu'à basse température et se décomposent avec une vive explosion sous l'influence d'une élévation de température ou d'un frottement.

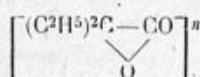
Staudinger admet que le produit primaire de cette oxydation est un peroxyde résultant de l'addition molécule à molécule de l'oxygène au cétène et possédant une constitution dissymétrique : le peroxyde dérivé du diéthylcétène répondrait dès lors à la formule de constitution suivante :



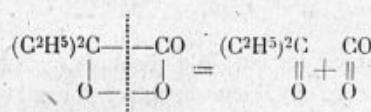
Ce composé, aussitôt formé, donnerait naissance, d'une part, à un peroxyde cyclique isomère :



et, d'autre part, avec perte d'un atome d'oxygène, à un monoxyde isolable seulement sous la forme de polymère :



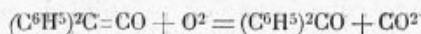
Le peroxyde explosif correspond à la formule cyclique tétragone et jouit de la propriété de se détruire rapidement avec production d'anhydride carbonique et de diéthylcétone :



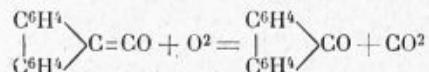
Le diphenylcétène (I) s'oxyde de façon moins énergique : il吸吸 l'oxygène de l'air en devenant visqueux ; si on fait passer un courant d'air dans ses solutions benzénique ou chloroformique, on peut ensuite en précipiter par l'éther de pétrole un peroxyde blanc, mal défini ; la liqueur retient de la benzophénone.

(1) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 38, p. 1735; 1905. — H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 39, p. 968; 1906. — H. STAUDINGER, *Lieb. Ann.* t. 356, p. 70; 1907.

Sous l'influence du permanganate de potassium, ce cétène subit une transformation du même genre en donnant de l'anhydride carbonique et de la benzophénone :



Le diphenylène-cétène (1) s'oxyde à l'air suivant le même processus avec production de fluorénone :



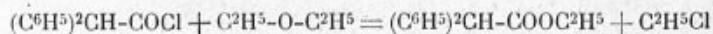
B. — Action des composés minéraux.

a) *Action des hydracides.* — Les hydracides se fixent directement par addition sur les cétènes avec production d'halogénures d'acides.

Le cétène (2), au contact du gaz chlorhydrique liquéfié, se transforme en chlorure d'acétyle.



Le diphenylcétène (3) en solution benzénique, fournit de même le chlorure de diphenylacétyle ; si l'on opère en solution éthérée, le gaz doit être employé parfaitement sec. S'il renferme une trace d'eau et si la solution éthérée n'est pas exempte de chlorure de zinc, il y a production de diphenylacétate d'éthyle : ce résultat est dû à l'entrée en jeu du dissolvant :



Des faits analogues ont été déjà observés (4), par Descudé ainsi que par E. Wedekind et Höussermann, dans l'action des chlorures d'acides sur les éthers-oxydes en présence de certains chlorures métalliques ($ZnCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$).

A la température de l'air liquide, le sous-oxyde de carbone (5)

(1) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 39, p. 3062; 1906.

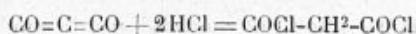
(2) Fr. CHICK et N. T. M. WILSMORE, *Proc. chem. Soc.*, t. 24, p. 77; 1908.

(3) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 38, p. 1735; 1905; *Lieb. Ann.*, t. 356, p. 79; 1907.

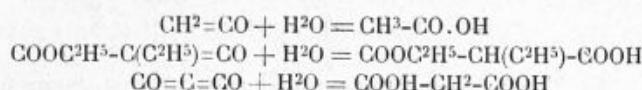
(4) DESCUDÉ, *C. R.*, t. 132, p. 1129. — E. WEDEKIND et HÖUSSELMANN, *D. ch. G.*, t. 34, p. 2081; 1901.

(5) O. DIELS et B. WOLF, *D. ch. G.*, t. 39, p. 689; 1906.

et l'acide chlorhydrique liquéfié s'unissent instantanément pour donner le chlorure de malonyle :

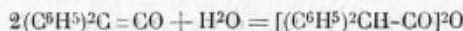


b) *Action de l'eau.* — Tous les cétènes réagissent sur l'eau : ils en fixent les éléments et se transforment en acides. Le cétène (1) conduit à l'acide acétique, l'éther éthylcétène-carbonique (2) à l'éther-acide éthylmalonique et le sous-oxyde de carbone (3) à l'acide malonique :



Leur affinité est, dans ce cas, si prononcée qu'ils réagissent même à l'état de grande dilution. C'est là une propriété précieuse pour leur dosage, car il suffit, après avoir traité leur solution par un excès d'eau, de déterminer volumétriquement la quantité d'acide qui a pris naissance.

Lorsqu'on s'adresse au diphenylcétène (4), le résultat obtenu varie avec la nature du dissolvant. S'il s'agit de ses solutions dans l'éther, l'éther acétique ou l'acétone, c'est-à-dire dans des liquides capables de dissoudre une certaine proportion d'eau, l'action est vive et conduit à l'acide diphenylacétique : si l'on utilise une solution benzénique, l'addition de l'eau au cétène se produit avec une vitesse mesurable ; après un contact assez court, on retrouve une partie du cétène non modifié ; quand la transformation est terminée, on isole non plus l'acide, mais l'anhydride diphenylacétique :



C'est d'ailleurs cet anhydride qui se forme quand on ne fait réagir sur une molécule de diphenylcétène en solution éthérée qu'une demi-molécule d'eau. Sa production aux dépens de la solution benzénique du cétène est en rapport avec sa résistance à l'hy-

(1) N. Th. M. WILSMORE et A. W. STEWART, *Chem. Soc.*, t. 91, p. 1938 ; 1907. — H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 41, p. 594 ; 1908.

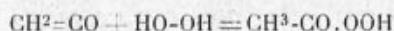
(2) H. STAUDINGER et St. BEREZA, *D. ch. G.*, t. 42, p. 4908 ; 1909.

(3) O. DIELS et B. WOLP, *D. ch. G.*, t. 39, p. 689 ; 1906.

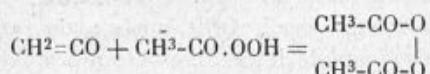
(4) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 38, p. 1735 ; 1905 ; t. 40, p. 1145 ; 1907 ; *Lieb. Ann.*, t. 356, p. 76 ; 1907.

dratation, car pareil fait ne se reproduit pas pour le diphénylène-cétène (1). Celui-ci donne bien l'anhydride diphénylène-acétique au contact de la quantité d'eau calculée, mais en présence d'un excès d'eau, même en solution benzénique, il conduit à l'acide.

c) *Action de l'eau oxygénée.* — Elle n'a été jusqu'ici examinée que dans le cas du cétène ; d'Ans et Frey (2) ont constaté que si l'on met ce dernier en contact avec l'eau oxygénée, il y a échauffement notable avec production d'acide peracétique suivant un mécanisme comparable à la fixation de l'eau elle-même.

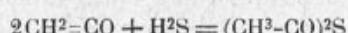


Toutefois l'acide peracétique ne représente que le premier terme de la réaction, car aussitôt formé, il réagit pour son propre compte sur le cétène en excès en donnant le peroxyde d'acétyle.



d) *Action de l'hydrogène sulfuré.* — L'analogie de propriétés entre l'eau et l'hydrogène sulfuré faisait prévoir l'addition du dernier aux cétènes avec production de thioacides.

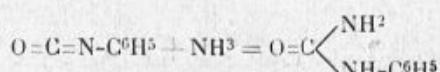
Chick et Wilsmore (3) ont constaté que le cétène et l'hydrogène sulfuré, tous deux étant amenés à l'état liquide, se combinent en donnant naissance à l'anhydride thioacétique :



il est vraisemblable qu'il se forme transitoirement de l'acide thioacétique $\text{CH}_3\text{-CO.SH}$.

Staudinger mentionne que l'hydrogène sulfuré se fixe aussi sur le diphénylcétène.

e) *Action de l'ammoniaque.* — L'ammoniaque réagit sur les éthers isocyaniques en saturant la double liaison $\text{C}=\text{N}$ et conduit ainsi à des urées monosubstituées :



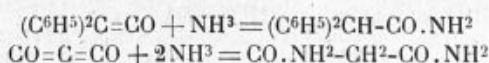
(1) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 39, p. 3062 ; 1906.

(2) J. d'ANS et W. FREY, *D. ch. G.*, t. 45, p. 1845 ; 1912.

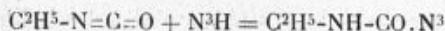
(3) F. CHICK et N. T. M. WILSMORE, *Proc. chem. Soc.*, t. 24, p. 77 ; 1908.

elle réagit de façon semblable sur les cétènes avec production d'amides primaires.

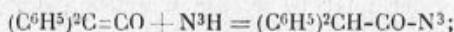
Le diphenylcétène (1) fournit ainsi l'amide diphenylacétique et le sous-oxyde de carbone (2), la diamide malonique :



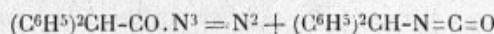
f) Action de l'acide azothydrique. — L'acide azothydrique est capable de s'additionner à certains composés acétyléniques, ou nitriles ; mais parmi les combinaisons non-saturées qui renferment des doubles liaisons, E. Oliveri-Mandala et F. Noto (3) ont reconnu que seules pouvaient réagir celles qui présentent deux doubles liaisons contigües ; de ce nombre sont les éthers isocyaniques et les cétènes. Les éthers isocyaniques donnent naissance aux azides dérivés des acides carbamiques ; à partir de l'isocyanate d'éthyle, par exemple, on obtient l'azide éthyl-carbamique :



Il résulte des recherches d'Oliveri-Mandala et Calderaro (4) que les cétènes entrent aussi en réaction avec l'acide azothydrique, mais les résultats semblent moins simples : le cétène et le diphenylcétène se transforment, en effet, en azides des acides méthyl-carbamique et diphenyl-méthyl-carbamique, alors qu'on devrait obtenir normalement les azides des acides acétique et diphenyl-acétique ; pour le diphenylcétène, on devrait avoir :



c'est bien ainsi que les choses se passent tout d'abord, mais on ne peut pas isoler l'azide formé, car il est très instable et se décompose en azote et en éther isocyanique :



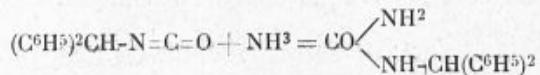
(1) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 38, p. 1735 ; 1905.

(2) O. DIELS et B. WOLF, *D. ch. G.*, t. 39, p. 689 ; 1906.

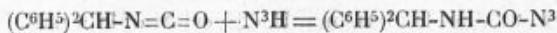
(3) E. OLIVERI-MANDALA et F. NOTO, *Gazz. chim. ital.*, t. 43, (1), p. 104 ; 1912 ; t. 43, (1), p. 514 ; 1913.

(4) E. OLIVERI-MANDALA et CALDERARO, *Gazz. chim. ital.*, t. 43 (1), p. 538 ; 1913.

suivant un mécanisme déjà mis en lumière par G. Schröeter (1). Cet éther isocyanique peut être mis en évidence au moyen de l'ammoniaque qui le transforme en diphényléthylurée :



c'est lui, qui, réagissant pour son propre compte sur l'acide azothydrique, donne naissance à l'azide diphénylméthylcarbamique suivant le mécanisme déjà indiqué :



C. — Action des composés organiques.

a) *Action des alcools.* — Nous avons vu que les cétènes se transforment en acides par fixation des éléments de l'eau ; ils réagissent, suivant un processus analogue, sur les alcools en donnant naissance aux éthers-sels dérivés des mêmes acides. Le cétène (2), par exemple, traité par l'alcool éthylique s'y combine avec dégagement de chaleur en donnant l'éther acétique :



l'alcool amylique fournit de même l'acétate d'amyle ; de façon semblable, en traitant par l'alcool le diphénylcétène et l'éther éthylcétène-carbonique on obtient le diphénylacétate et l'éthylmalonate d'éthyle. Les alcools secondaires et tertiaires se comportent vis-à-vis des cétènes comme les alcools primaires.

En vue de déterminer la vitesse d'addition des alcools aux cétènes et de la comparer aux vitesses d'éthérification, Staudinger (3) a opposé au diphénylcétène différents alcools de chaque classe. Alcool et cétène étaient laissés en contact, à molécules égales, pendant une heure, puis on traitait le mélange par l'eau de façon à transformer le cétène resté libre en acide diphénylacétique ; un titrage acide permettrait ainsi de connaître la proportion du cétène disparu.

Dans ces conditions, il n'a pas été observé de différences appréciables.

(1) G. SCHROETER, *D. ch. G.*, t. 42, p. 2336 et 3356; 1909. — Voir aussi STUERMER, *D. ch. G.*, t. 42, p. 3133; 1909.

(2) WILSMORE et STEWART, *Chem. Soc.*, t. 91, p. 1938; 1907. — H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 41, p. 594; 1908.

(3) H. STAUDINGER, *Lieb. Ann.*, t. 356, p. 51; 1907.

ciables dans la marche de la réaction, que l'alcool soit primaire, secondaire ou tertiaire. Mais il n'en est plus de même si l'on additionne le mélange de quinoléine à la dose d'une demi-molécule pour les proportions indiquées d'alcool et de cétène. La base ajoutée se comporte comme un catalyseur énergique, et en même temps que l'on voit augmenter la quantité d'alcool transformée en une heure, on constate que l'intensité de l'action catalytique de la base varie suivant la classe à laquelle appartient l'alcool considéré et, dans une certaine mesure, suivant sa constitution.

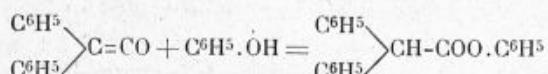
Dans le cas des alcools primaires, la limite de transformation atteint, pour les alcools méthylque, éthylique, isobutylique et benzylque, 95 à 98 0/0, pour l'alcool allylique, elle est un peu plus faible soit 86 0/0.

Dans le groupe des alcools secondaires on a trouvé les limites de 55 à 59 0/0 pour l'alcool isopropylique et de 85 0/0 pour le benzhydrol.

Un alcool tertiaire, le triméthylcarbinol, a fourni en éther sel correspondant 55 à 59 0/0 du rendement théorique.

b) *Action des phénols.* — Ils réagissent sur les cétènes de la même façon que les alcools.

Le phénol ordinaire et le diphenylcétène (1) donnent naissance au diphenylacétate de phényle



La limite de la transformation est de 23 0/0.

c) *Action des acides.* — La fixation des acides organiques sur les carbures éthyléniques donne, comme l'ont montré Béhal et Desgrez (2), naissance à des éthers-sels d'alcools saturés : l'acide acétique se combine ainsi à l'heptène-1 pour donner naissance à l'acétate d'heptyle secondaire. Cette réaction ne peut être réalisée qu'à la température élevée de 290-300° ; elle ne devient aisée que dans certains cas particuliers comme celui du pinène qui s'additionne les acides formique et acétique en se transformant en éthers d'alcools terpéniques (3), ou bien lorsqu'on l'effectue à

(1) H. STAUDINGER, *Lieb. Ann.*, t. 356, p. 51; 1907.

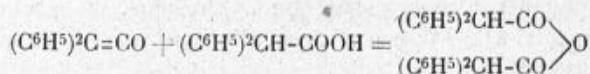
(2) BÉHAL et DESGREZ, *C. R.*, t. 114, p. 676.

(3) BOURCHARDAT et LAPONT. *Bull.* t. 45, 167; LAPONT, *Ann. chim. phys.*, (6), t. 45, p. 179.

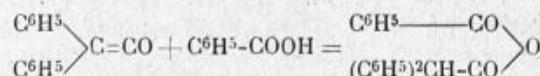
l'aide de certains agents de condensation tels que le chlorure de zinc (1) ou l'acide sulfurique (2).

L'addition des acides aux cétènes est beaucoup plus facile : elle a lieu d'après le mécanisme déjà envisagé, c'est-à-dire que la saturation de la double liaison est assurée par les deux restes —H et R.COO, en lesquels l'acide se dissocie : il y a formation d'anhydrides d'acides.

C'est ainsi que l'acide diphenylacétique et le diphenylcétène (3) donnent naissance à l'anhydride diphenylacétique.



Il est très vraisemblable que l'anhydride diphenylacétique qui prend naissance quand on traite par l'eau une solution benzénique du diphenylcétène reconnaît une origine de ce genre (voir p. 23). Cette réaction présente un certain intérêt théorique, parce qu'en combinant un cétène à un acide différent de celui qui lui correspond, on peut réaliser la synthèse des anhydrides mixtes ; leur existence a parfois été mise en doute (4). Le diphenylcétène s'unit à l'acide benzoïque en donnant l'anhydride benzoïque et diphenylacétique :



La formation d'anhydrides mixtes au moyen des cétènes et des acides n'est pas limitée au cas des acides monobasiques. Staudinger (5) a montré, en effet, que deux molécules de diphenylcétène, en se fixant par addition à une molécule de divers acides maloniques, pouvaient donner des composés possédant deux fois la fonction anhydride mixte.

(1) KONDAKOW, *Journ. phys. chim. russe*, t. 25, p. 739; 1893.

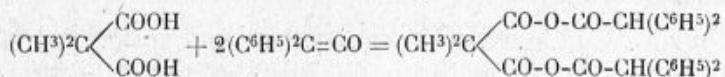
(2) BERTRAM et WAHLBAUM, *Journ. f. pr. Ch.* (2), t. 49, p. 1; 1894.

(3) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 40, p. 1145; 1907; *Lieb. Ann.* t. 356, p. 51; 1907.

(4) ROUSSET, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 13, p. 330.

(5) H. STAUDINGER, E. ANTHES et H. SCHNEIDER, *D. ch. G.*, t. 46, p. 3539; 1913.

L'acide diméthylmalonique conduit ainsi à l'anhydride mixte diméthylmalonique et diphénylacétique :

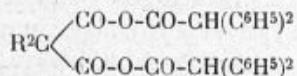


La préparation de ces anhydrides mixtes s'effectue à froid en présence d'éther absolu; la réaction est plus ou moins vive.

L'acide malonique lui-même ne donne pas avec le diphénylcéttene d'anhydride mixte isolable; la réaction entre ces deux composés ne fournit que de l'anhydride diphénylacétique et des produits bruns non définis.

L'acide éthylmalonique se comporte de même.

Par contre les dérivés bisubstitués de l'acide malonique, les acides diméthylmalonique, diéthylmalonique, dichloromalonique, éthylchloromalonique, isopropylidène-malonique et benzylidène-malonique sont susceptibles d'engendrer des anhydrides mixtes diphénylacétiques de formule générale :

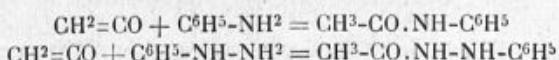


Ces anhydrides sont des corps cristallisés, stables à la température ordinaire; leur poids moléculaire, déterminé par la voie cryoscopique, est normal.

Rapprochons de l'action exercée par les acides organiques sur les cétènes, celle de l'acide peracétique; le cétène s'y combine avec échauffement en donnant naissance au peroxyde d'acétyle (voir p. 24).

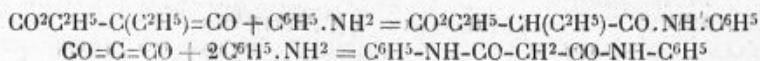
d) *Action des amines et des hydrazines.* Ces bases se comportent vis-à-vis des cétènes à la façon de l'ammoniaque : elles donnent naissance à des amides substituées.

Le cétène (1), en solution éthérée, fixe instantanément et avec énergie l'aniline et la phénylhydrazine en donnant l'acétanilide et l'acétylphénylhydrazine.



(1) WILSMORE et STEWART, *Chem. Soc.*, t. 91, p. 1938; 1907. — H. STAUDINGER et H. W. KLERER, *D. ch. G.*, t. 41, p. 594; 1908.

L'aniline transforme de même l'éther éthylcétène-carbonique en anilido-éther éthylmalonique et le sous-oxyde de carbone en dianilide malonique.



L'addition des amines aux cétènes est une réaction généralement plus énergique que l'addition des alcools. Sa vitesse dépend du degré de substitution de l'atome d'azote et Staudinger a pu la mesurer, pour un certain nombre d'amines, comme il l'a fait pour les alcools, en utilisant le diphenylcétène (1).

La réaction est très rapide pour les amines primaires : dans l'intervalle d'une heure elle est terminée pour l'aniline, la β -naphtylamine, le para-aminobenzène, mais reste incomplète pour une amine à fonction cétonique la para-aminobenzophénone.

Dans le groupe des combinaisons à fonction amine secondaire, on voit la vitesse de réaction diminuer du benzène-diazoamino-benzène qui réagit très vite à l'éthylaniline, puis à la diphenylamine dont la transformation en amide est extrêmement lente.

Si, pour un même degré de substitution à l'azote, on cherche à établir une relation entre l'énergie fonctionnelle de l'amine examinée et la vitesse d'addition, on constate que celle-ci croît avec la basicité. Ceci a été vérifié par Staudinger en opposant le diphenylcétène successivement aux trois anilines mononitrées.

Chez ces dernières, la basicité augmente du dérivé ortho au dérivé para, puis au méta; la vitesse d'addition suit la même progression et devient pour la méta-nitraniline presque aussi grande que pour l'aniline elle-même.

Les bases tertiaires, pyridine et quinoléine, n'exercent pas ici d'action catalytique aussi nette que pour l'addition des alcools aux cétènes.

e) *Action des amides.* — Quoique possédant un groupe NH comme les amines, les amides réagissent peu nettement sur les cétènes : ce fait est peut-être dû à l'instabilité et à la difficulté² de production des amides secondaires qui devraient prendre naissance.

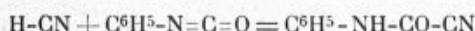
Chick et Wilsmore (2) ont constaté que le cétène ne réagit ni sur la benzamide, ni sur l'oxamide.

(1) H. STAUDINGER, *Lieb. Ann.*, t. 356, p. 51; 1907.

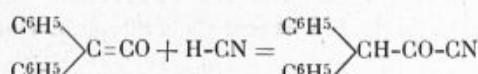
(2) CHICK et WILSMORE, *Proc. chem. Soc.*, t. 24, p. 77; 1908.

Staudinger (1) en suivant quantitativement la combinaison du diphenylcétène avec l'acétamide et la benzamide a observé que la réaction d'addition se produisait très lentement; il n'a pas pu isoler les corps formés. Le diphenylcétène et la benzanilide ne se combinent pas non plus.

f) Action de l'acide cyanhydrique. — Dieckmann et Koemmerer (2) ont montré que l'acide cyanhydrique s'unit à l'isocyanate de phényle en présence d'un réactif alcalin, tel que la pyridine, pour donner la cyanoformanilide :



On devait s'attendre à voir les cétènes conduire de même à des nitriles α -cétoniques :



Mais Staudinger n'a obtenu aucun résultat en essayant de réaliser cette condensation; il attribue cet échec à l'instabilité du nitrile cherché le cyanure de diphenylacétyle : si on tente, en effet, de le préparer suivant la méthode générale en faisant réagir le chlorure de l'acide diphenylacétique sur les cyanures de mercure ou d'argent, on observe une vive réaction et de l'acide cyanhydrique se dégage; il est possible que le nitrile aussitôt formé se dissocie en acide cyanhydrique et en diphenylcétène.

Comme l'ont montré Deakin et Wilsmore (3) le cétène se comporte vis-à-vis de l'acide cyanhydrique tout autrement que son dérivé diphenylé. Les deux corps, mis en contact à la température de l'air liquide, réagissent lentement l'un sur l'autre; après la transformation, on peut isoler une combinaison $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ qui semble répondre à la constitution du dérivé acétyle du nitrile α -oxyacrylique. Ce composé résulterait de l'entrée en jeu successive de deux molécules de cétène pour une d'acide cyanhydrique. L'addition des deux corps molécule à molécule conduirait d'abord au nitrile α -oxyacrylique :

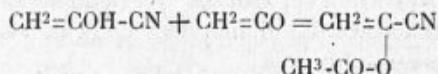


(1) H. STAUDINGER, *Ann. Lieb.*, t. 356, p. 51; 1907.

(2) W. DIECKMANN et H. KÖMMERER, *D. ch. G.*, t. 38, p. 2977; 1905.

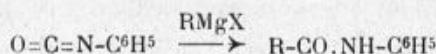
(3) CHICK et WILSMORE, *Proc. chem. Soc.*, t. 24, p. 77; 1908. — DEAKIN et WILSMORE, *Chem. Soc.*, t. 97, p. 1968; 1910.

puis, en réagissant comme sur un alcool, la deuxième molécule de cétène transformerait ce nitrile en éther acétique :

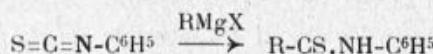


Il faut remarquer que Deakin et Wilsmore admettent que l'addition de l'acide cyanhydrique se produit suivant le mode propre aux aldéhydes et aux cétones ; de cette manière, la liaison éthylénique du cétène persisterait dans le produit final.

g) *Action des combinaisons organomagnésiennes mixtes.* — Comme l'a montré E. E. Blaise (1) les combinaisons organomagnésiennes mixtes réagissent sur l'isocyanate de phényle en s'additionnant à la double liaison C=N et conduisent ainsi à des anilides :

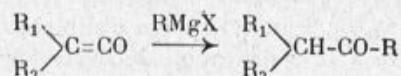


Il en est de même, d'après Sachs et Lœvy (2), pour l'éther isosulfocyanique correspondant, à partir duquel on peut obtenir des thio-anilides :



Les groupements CO et CS se retrouvent donc dans les produits formés.

Par analogie, les cétènes devaient conduire à des cétones :



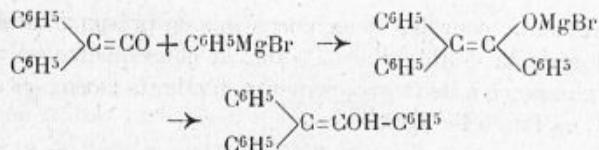
Toutefois, Staudinger (3) en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur le diphénylcétène n'a pas isolé l' ω,ω -diphénylacétophénone elle-même, mais sa forme énolique, l'alcool triphénylvinyle déjà étudié par Biltz (4).

(1) E. E. BLAISE, *C. R.*, t. 132, p. 38; 1901.

(2) SACHS et LŒVY, *D. ch. G.*, t. 36, p. 585; 1903 et t. 37, p. 874; 1904.

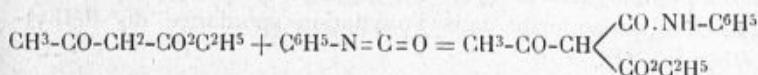
(3) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 40, p. 1145; 1907; *Lieb. Ann.*, t. 356, p. 51; 1907.

(4) BILTZ, *Lieb. Ann.*, t. 296, p. 242.

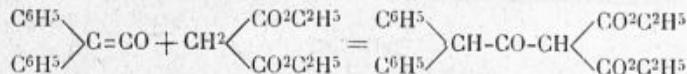


Dans la suite, Deakin et Wilsmore (1) ont pu obtenir de l'acétone en traitant le cétène par l'iodure de méthylmagnésium.

h) *Action de l'éther malonique.* — Les recherches de Dieckmann et de Michaël (2) ont montré que l'isocyanate de phényle s'additionne aux éthers malonique et acétylacétique libres ou sodés : la fixation de l'éther isocyanique porte sur le groupement méthylène, les produits formés sont des carbanilides : l'éther acétylacétique fournit, dans ces conditions, l'anilido-éther acétylmalonique :



Le diphenylcétène (3) n'entre pas en réaction avec les éthers libres ; il faut, pour qu'il réagisse sur l'éther malonique, employer celui-ci sous la forme de dérivé sodé ; on obtient alors l'éther diphenylacétylmalonique :



Cette fixation de l'éther malonique sur une liaison éthylénique est comparable à son addition aux éthers-sels des acides α,β .non saturés.

3^e Réactions d'addition des cétènes aux composés non saturés.

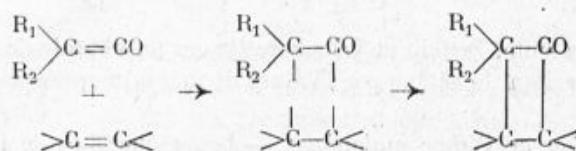
En prenant comme exemple de composé non saturé un dérivé éthylénique, on peut, au point de vue schématique, se représenter de la façon suivante son addition à un cétène : il y aurait

(1) DEAKIN et WILSMORE, *Chem. Soc.*, t. 97, p. 1968; 1910.

(2) DIECKMANN, *D. ch. G.*, t. 37, p. 4627; 1904. — MICHAEL, *D. ch. G.*, t. 38, p. 22; 1905.

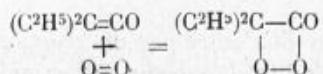
(3) STAUDINGER, *Lieb. Ann.*, t. 356, p. 51; 1907.

simultanément, pour les deux corps mis en présence, une simplification de la double liaison dont la conséquence serait de donner naissance à deux groupements divalents : ceux-ci s'uniraient alors l'un à l'autre :

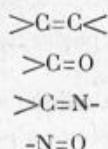


Le produit formé possédera donc une chaîne cyclique, celle du cyclobutane, quand il s'agira de l'addition des cétènes aux composés éthyléniques, et une chaîne hétérocyclique, quand il s'agira d'une combinaison non saturée quelconque.

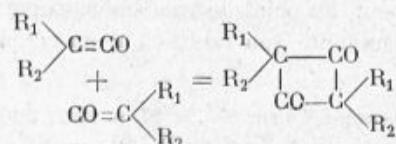
Nous avons vu qu'on doit même, d'après Staudinger (1), considérer comme dérivés cycliques de ce genre, les peroxydes tels que celui qui se forme dans l'oxydation spontanée du diéthylcétène (p. 21).



Les différents cas examinés correspondent à l'addition des cétènes aux doubles liaisons :



L'addition à une liaison éthylénique trouve sa réalisation la plus générale et la plus nette dans la polymérisation des cétènes, deux molécules se soudant l'une à l'autre avec production d'un composé saturé dicétone de la série du cyclobutane :

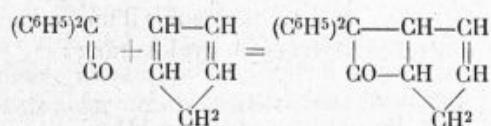


(1) H. STAUDINGER, *Chemiker Zeitung*, t. 35, p. 1097; 1911.

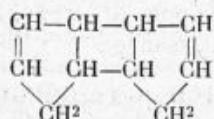
Cette propriété appartient aux principaux cétènes connus ; en vertu de son importance, elle fera l'objet d'un chapitre spécial.

En dehors de ce cas, il y a peu d'exemples d'addition des cétènes aux liaisons éthyléniques. Des expériences de Staudinger (1), il résulte que le diphenylcétène reste inactif vis-à-vis de dérivés éthyléniques tels que le stilbène, le di-biphénylène-éthène, le diphenylbutadiène, l'alcool allylique (qui n'entre en jeu que par sa fonction alcoolique), les aldéhydes crotonique et cinnamique, les éthers fumrique, cinnamique et benzylidène-malonique. Il ne donne pas davantage de dérivés d'addition à la triple liaison de l'acetylène, du phénylacetylène, du tolane, de l'éther phénylpropiolique.

Toutefois, il a pu être combiné au cyclopentadiène avec lequel il s'unit molécule à molécule en donnant une combinaison que Staudinger rattache au cyclobutane :



Ce produit est d'ailleurs facilement dissocié par la chaleur. Sa formation et sa dissociation sont analogues à celles du dicyclopentadiène, provenant de la polymérisation spontanée du cyclopentadiène et auquel Kroemer et Spilker (2) attribuent la constitution suivante :



En ce qui concerne leur addition aux doubles liaisons $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{O}$, les cétènes se séparent nettement en deux groupes, d'un côté le cétène proprement dit et ses dérivés mono-substitués auxquels on peut rattacher l'éther éthylcétène-carbone et le sous-oxyde de carbone qui n'entrent pas en réaction, de l'autre côté les dérivés bisubstitués du cétène qui donnent lieu à la formation de nombreuses combinaisons d'addition : nous étudierons dans un chapitre suivant ce caractère particulier aux cétènes bisubstitués.

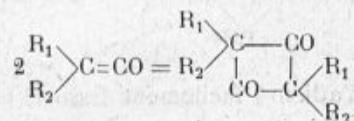
(1) H. STAUDINGER, *Lieb. Ann.*, t. 356, p. 51; 1907.

(2) KROEMER et SPILKER, *D. ch. G.*, t. 29, p. 552; 1896.

CHAPITRE II

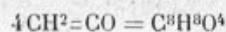
Polymérisation des cétènes.

La polymérisation des cétènes est souvent un phénomène spontané ; quand elle se produit de façon un peu vive, elle conduit à des composés mal définis, mais si on l'effectue de façon ménagée, ses résultats sont très nets et peuvent être rattachés à deux types. Suivant un premier mode, il y a, comme nous l'avons déjà indiqué, entrée en jeu de deux molécules d'un cétène avec production de β -dicétones dérivées du cyclobutane :



c'est le cas le plus fréquent.

Suivant le deuxième type de réaction, quatre molécules d'un cétène interviennent avec formation de dérivés du groupe de la pyronone : il en est ainsi pour le cétène, à partir duquel l'acide déhydracétique prend naissance :



Nous allons passer successivement en revue les conditions de la polymérisation des cétènes, les propriétés et la constitution de leurs polymères ; chemin faisant, nous décrirons quelques réactions qui conduisent, sans passer par les cétènes, à leurs polymères cyclobutaniques ou à des combinaisons différentes mais auxquelles on peut attribuer la même origine.

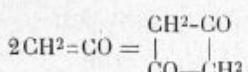
I. — MODES DE FORMATION DES POLYMIÈRES DES CÉTÈNES.

Les polymères peuvent être obtenus, soit directement, à partir des cétènes eux-mêmes, soit indirectement, par l'action de la chaleur ou des amines tertiaires sur les chlorures d'acides.

1° *Polymérisation directe des cétènes.* — Elle peut être spontanée ou provoquée par un réactif.

Dans le premier cas, elle fournit toujours une β -dicétone cyclobutanique.

Le cétène proprement dit (1) n'est stable qu'en solution éthérée d'une teneur de 0.5 à 10/0 et pendant quelques jours seulement; en solution plus concentrée, même à l'abri de l'air, il est déjà fortement polymérisé après 24 heures; à l'état de pureté, il se transforme beaucoup plus rapidement et de façon presque instantanée si après l'avoir liquéfié, on le laisse se réchauffer peu à peu. Le produit qui en résulte est le dicétocyclobutane :

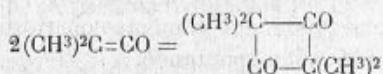


Il en est de même pour ses homologues immédiats. Le méthylcétène (2) pur se polymérisé déjà à la température de -40° . Si on l'abandonne alors à lui-même, il se transforme avec un dégagement de chaleur tel qu'il entre en ébullition; en solution éthérée, il se polymérisé dans l'intervalle de deux jours.

Le phénylcétène (3) se polymérisé aussi de façon spontanée, quand il est en solution dans l'éther: il donne naissance à la diphenylecyclobutanedione et à sa forme *aci*.

La stabilité des dérivés disubstitués du cétène est beaucoup plus grande que celle des dérivés monosubstitués.

Le diméthylcétène (4) est stable à la température de -20° ; il ne se polymérisé qu'à la température ordinaire, en donnant naissance au tétraméthylidicétocyclobutane :



Le diéthylcétène (5) est encore plus stable et peut être conservé plus d'un mois sans polymérisation. Quant au diphenylcétène et au diphenylène-cétène, on peut les conserver fort longtemps

(1) WILSMORE et STEWART, *Chem. Soc.*, t. 91, p. 1938; 1907. — H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 41, p. 594; 1908.

(2) H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 44, p. 906; 1908. — H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 44, p. 538; 1911.

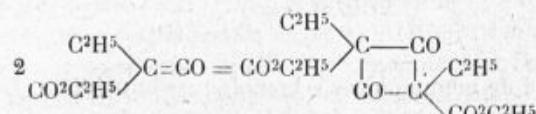
(3) H. SAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 44, p. 533; 1911.

(4) H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 39, p. 968; 1906.

(5) H. STAUDINGER et E. OTT, *D. ch. G.*, t. 41, p. 2208; 1908.

inaltérés. Il est intéressant de faire remarquer que le méthyl-phénylcétène (1) se place, d'après sa facilité de polymérisation, entre le diméthylcétène et le diphenylcétène ; abandonné à lui-même en vase clos, il n'est transformé qu'après une durée de six mois.

Au point de vue de leur stabilité, deux cétènes à fonction complexe, l'éther éthylcétène-carbonique (2) et le sous-oxyde de carbone, se placent à côté des dérivés monosubstitués du cétène. Le premier de ces deux corps ne peut être conservé sans modification qu'à la température de -80° , il se dimérisé facilement à la température ordinaire en donnant l'éther diéthyldicétocyclobutane-dicarbonique :



Cette transformation a déjà lieu en solution ; elle se produit pour la solution benzénique avec assez de lenteur pour que l'on puisse, par une série de mesures cryoscopiques, déterminer son allure.

Le sous-oxyde de carbone se polymérise très aisément, mais sans donner de composé défini.

Les circonstances où l'on observe le plus fréquemment la polymérisation des cétènes sous l'influence des réactifs sont celles mêmes de leur préparation d'après le procédé de Staudinger; l'agent qui intervient est alors le sel de zinc, chlorure ou bromure formé en même temps que le cétène. Les polymères ainsi obtenus de façon accessoire possèdent la même constitution que les produits de la polymérisation spontanée.

Staudinger et Klever (3) ont observé que la production du diméthylcétène s'accompagnait de celle de deux dimères dont l'un n'est autre que le tétraméthylidécétocyclobutane. E. Wedekind et Weisswange (4) ont pu transformer ce mode de formation en une véritable méthode de préparation de la β -dicétone : ils font réagir le bromure d'isobutyryle α -bromé sur le couple zinc-cuivre.

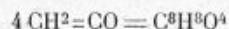
- (1) H. STAUDINGER et L. RYZICKA, *Lieb. Ann.*, t. 380, p. 278; 1911.
 (2) H. STAUDINGER et St. BEREZA, *D. ch. G.*, t. 42, p. 4908; 1909.
 (3) H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 41, p. 594; 1908.
 (4) E. WEDEKIND et W. WEISSWANGE, *D. ch. G.*, t. 39, 1638 1906.

en présence d'éther ou de ligroïne ; le bromure de zinc formé assure la polymérisation.

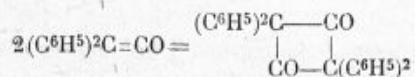
Staudinger et Bereza (1) ont également utilisé cette action polymérisante du sel de zinc formé au cours de la préparation d'un cétène ; ils ont observé que si, après avoir fait réagir le zinc sur une solution éthérrée du chlorure-éther bromo-éthylmalonique, on maintient le tout au bain-marie pendant quelques heures, le bromure de zinc provenant de la réduction polymérisé l'éther éthylcétène-carbonique formé en premier lieu ; on obtient ainsi l'éther diéthyldicétocyclobutanedicarbonique avec un rendement de 80 %.

Parfois, en faisant agir directement les réactifs sur les cétènes purs, on n'obtient pas de produits définis. C'est ainsi que le chlorure d'aluminium, le chlorure de zinc, l'acide sulfurique transforment le cétène proprement dit (2) en produits résineux.

Il en est autrement pour les bases tertiaires : triéthylamine, pyridine, quinoléine ; la dernière est la plus active. Ces trois amines transforment à froid le cétène en acide déhydracétique :



Le diphenylcétène (3) résiste à l'action de la pyridine et ne se polymérise en tétraphényldicétocyclobutane qu'après avoir été chauffé de façon prolongée avec la quinoléine à 170° :



Sa polymérisation semble être aussi provoquée par d'autres substances telles que la paraformaldéhyde ou l'acétone à la température de 130°.

2^e Action de la chaleur sur certains chlorures d'acides. — Bistrzycki (4) a montré que certains chlorures d'acides cycliques se décomposent sous l'action de la chaleur avec production d'oxyde de carbone et d'acide chlorhydrique : c'est ce qui se produit, par

(1) H. STAUDINGER et St. BEREZA, *D. ch. G.*, t. 42, p. 4908 ; 1909.

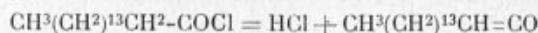
(2) H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 44, p. 594 ; 1908.

(3) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 38, p. 1735 ; 1905 ; t. 40, p. 1145 ; 1907 ; t. 44, p. 521 ; 1911, *Lieb. Ann.*, t. 356, p. 51 ; 1907. — H. STAUDINGER et N. KON, *Lieb. Ann.*, t. 384, p. 38 ; 1911.

(4) BISTRZYCKI, *D. ch. G.*, t. 41, p. 686, 1908.

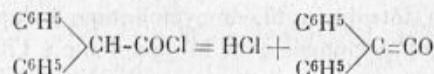
exemple, pour les chlorures diphénylacétique et diphényl-p-tolylacétique.

En soumettant au même traitement, les chlorures d'acides gras à poids moléculaire élevé, Bistrzycki et Landtwig (1), ont observé un autre mode de décomposition. Si on chauffe le chlorure de palmityle à 250-270° dans un courant d'anhydride carbonique, il perd tout son chlore à l'état d'acide chlorhydrique, alors que l'acide palmitique reste inaltéré dans ces conditions. Théoriquement, cette transformation pourrait engendrer un cétène :

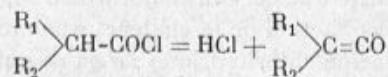


Mais le composé isolé possède un poids moléculaire triple; il a reçu le nom de *tris-tétradécylcétène*.

Les chlorures des acides pélargonique et laurique, subissent une décomposition du même genre. La nature exacte des produits formés n'est pas encore établie avec certitude, mais l'hypothèse émise par Bistrzycki trouve un appui dans le fait que Staudinger a pu mettre en évidence la dissociation par la chaleur du chlorure de diphénylacétyle en acide chlorhydrique et diphénylcétène (p. 110) :



3^e Action des bases tertiaires sur les chlorures d'acides. — Nous avons déjà mentionné (p. 3) l'action exercée sur les chlorures d'acides par la triéthylamine, la tripropylamine, la pyridine ; elle est comparable à celle de la chaleur en ce qu'il y a mise en liberté d'acide chlorhydrique aux dépens du chlorure d'acide ; l'autre terme de la décomposition doit être, au premier moment, un cétène :



Ce dernier n'apparaît pas comme tel au nombre des produits isolables, car, sous l'action polymérisante des bases, il se condense rapidement avec lui-même.

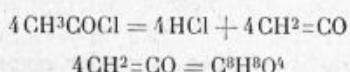
(1) BISTRZYCKI et LANDTWIG, *D. ch. G.*, t. 42, p. 4720 ; 1909.

Sa formation ne peut être mise en évidence que dans le cas où, comme cela se produit pour le chlorure de diphenylacétyle (p.111), le cétène n'est pas polymérisé à froid par l'amine tertiaire.

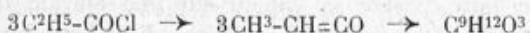
Le chlorure d'acétyle, traité par la pyridine, se transforme en acide déhydracétique, produit de polymérisation du cétène sous l'influence de la même base. Le chlorure d'isobutyryle, dans des conditions analogues, conduit directement au tétraméthyldicétocyclobutane, c'est-à-dire au dimère du diméthylcétène.

La réaction ne s'effectue donc pas toujours suivant la même direction : elle peut se réaliser selon trois modes distincts, suivant que le polymère formé résulte de l'entrée en jeu de quatre, de trois ou de deux molécules du cétène supposé.

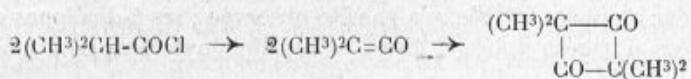
Le premier mode se trouve réalisé pour le chlorure d'acétyle dont la transformation en acide déhydracétique sous l'influence de la pyridine résulte de l'intervention de quatre molécules :



Les homologues monosubstitués du chlorure d'acétyle : chlorures de propionyle, de butyryle réagissent suivant le deuxième mode en donnant naissance à des produits cétoniques du groupe pyronique dont le poids moléculaire est triple de celui du cétène intermédiaire :



Enfin, pour les homologues dialcoylés du chlorure d'acétyle, la réaction engendre, aux dépens de deux molécules du chlorure, des β -dicétones cyclobutaniques :



II. — PROPRIÉTÉS DES POLYMIÈRES DES CÉTÈNES.

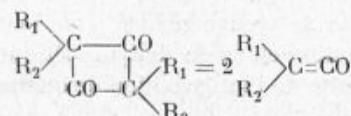
§ 1. — Dérivés du cyclobutane.

L'étude des produits de polymérisation des cétènes a apporté une contribution importante à l'histoire du groupe du cyclobutane

dont les représentants sont, encore aujourd'hui, peu nombreux ; leurs propriétés les rattachent étroitement aux β -dicétones acycliques, mais leur scission par voie d'hydrolyse se trouve facilitée par le fait qu'elle correspond à la décyclisation d'une chaîne fermée qui par elle-même est peu stable.

A. — *Propriétés chimiques.*

a) *Action de la chaleur.* — Les cyclobutane-diones subissent de la part de la chaleur une véritable dissociation en deux molécules de cétène, suivant un processus inverse de leur formation :



On doit, d'après Staudinger, regarder comme un caractère essentiel de toutes les chaînes fermées à quatre atomes la propriété de se dédoubler ainsi sous l'influence de la chaleur en deux molécules non saturées.

La facilité de dépolymérisation est assez variable. La tétraméthylcyclobutanedione (1) distille sans modification sous la pression ordinaire ; il faut pour la dissocier avec retour au diméthylcétène faire passer sa vapeur sur une spirale de platine chauffée électriquement. L'éther diéthyldicétocyclobutanedicarbonique (2) est beaucoup moins stable, il ne peut être purifié par distillation que dans le vide absolu, il se dédouble quand on le distille sous un vide médiocre.

La dépolymérisation de la diphenylcyclobutanedione avec retour au phénylcétène n'a pas été observée ; les β -dicétones dérivées du méthylphénylcétène et du diphenylcétène sont moins stables (3).

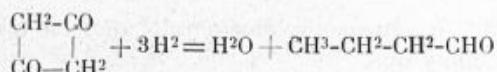
Ce mode de décomposition constituerait une méthode précieuse pour la préparation des cétènes si l'on savait obtenir directement les β -dicétones cyclobutaniques.

(1) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 44, p. 521, 2212 ; 1911.

(2) H. STAUDINGER et St. BEREZA, *D. ch. G.*, t. 42, p. 4908 ; 1911.

(3) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 44, p. 521 et 533 ; 1911. — H. STAUDINGER et L. Ruzicka, *Lieb. Ann.*, t. 380, p. 278 ; 1911.

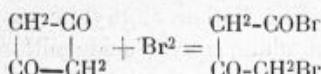
2^e Action de l'hydrogène. — Elle n'a été observée que pour le dicétocyclobutane (1) qui fixe l'hydrogène, en présence de platine colloïdal, pour se transformer en aldéhyde n-butyrique; il y a donc à la fois réduction complète d'une fonction cétonique et décyclisation par fixation de H²:



Willstätter (2) a constaté que le cyclopropane et le cyclobutane subissaient de la part de l'hydrogène, en présence du nickel réduit, une transformation analogue qui conduit au propane et au n-butane.

3^e Action du brome. — Elle est comparable à la précédente et peut être rapprochée de la décyclisation du triméthylène avec production du dibromo-1.3-propane et de celle du dibromo-1.2-cyclobutane en tétrabromo-1.1.4.4-butane.

Chick et Wilsmore ont obtenu le bromure d'acétacétylène γ -bromé en faisant réagir le brome en solution tétrachlorocarbonique sur le dicétocyclobutane.



Ce bromure réagit sur l'alcool et sur l'aniline pour donner l'éther et l'anilide γ -bromoacétylacétiques, ce qui établit sa constitution.

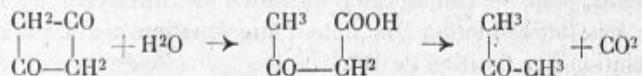
4^e Action de l'eau. — A température plus ou moins élevée, l'eau provoque la rupture de l'anneau et sature par ses éléments les valencés qui deviennent libres. Le premier produit est donc un acide β -cétonique, puis celui-ci se décompose rapidement en une cétone et en anhydride carbonique.

Le dicétocyclobutane se dissout lentement dans l'eau en donnant une solution acide qui se colore en violet par addition de

(1) Fr. CHICK et N. T. M. WILSMORE, *Chem. Soc.*, t. 97, 1978 ; 1910.

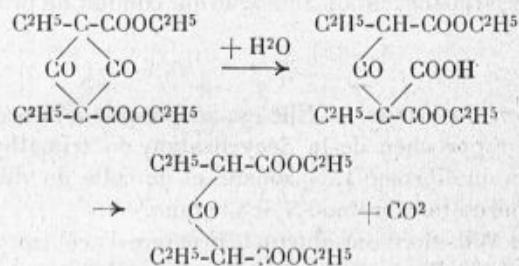
(2) R. WILLSTAETTER et J. BRUCE, *D. ch. G.*, t. 40, p. 3989 et 4459 ; 1907.

perchlorure de fer et qui, à chaud, donne de l'acétone et de l'anhydride carbonique :

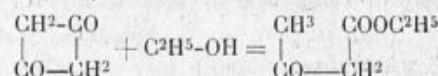


A 160-180°, le tétraméthyldicétocyclobutane se transforme de même en isobutyronate.

L'éther diéthyldicétocyclobutane-dicarbonique (1), qui est β -dicétone et deux fois éther β -cétonique réagit sur l'eau, à froid, en donnant l'éther diéthylacétone dicarbonique :

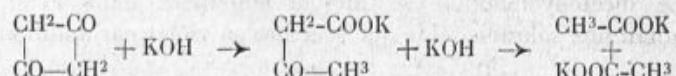


5^e Action de l'alcool. — L'alcool seul est sans action sur la cyclobutanedione et sur l'éther diéthyldicétocyclobutanedicarbonique ; en présence d'une trace d'acide sulfurique, il donne lieu, avec le premier de ces composés, à une réaction comparable à la première phase de l'hydrolyse ; il y a formation d'éther acétyl-acétique :



6^e Action des alcalis. — Elle produit une hydrolyse, mais plus profonde, en général, que celle qui est due à l'eau seule.

La cyclobutanedione, à chaud, se transforme en acétate alcalin :

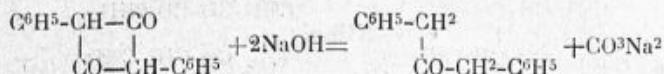


(1) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 44, p. 521 ; 1911.

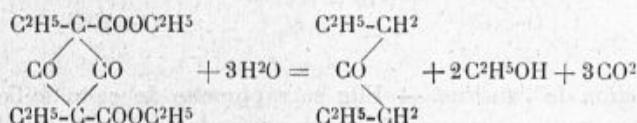
la dicétone se trouve donc ramenée à l'acide d'où dérive le cétène.

La soude, en solution aqueuse, dédouble la tétraméthylcyclobutanedione en isobutyronne et en acide isobutyrique ; la potasse en solution méthylique agit de la même façon sur le dérivé téraphényle correspondant.

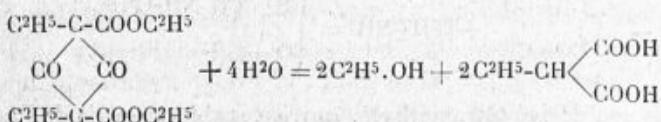
Le diphenyldicétocyclobutane ne fournit, sous l'action de la soude aqueuse, que de la dibenzylcétone et de l'anhydride carbonique :



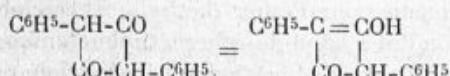
Au départ de l'éther diéthyldicétocyclobutanedicarbonique, les résultats obtenus diffèrent suivant le réactif employé : l'eau de baryte le transforme en butyronne :



la soude, en solution alcoolique, le dédouble en deux molécules d'acide éthylmalonique :

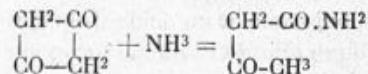


En dehors de leur action hydrolysante, les alcalis exercent parfois sur les β -dicétones cyclobutaniques une action isomérisante ; il en est ainsi, par exemple, pour le diphenyldicétocyclobutane qui prend alors la forme de diphenylcyclobuténolone ou forme *aci* beaucoup plus stable vis-à-vis des alcalis :

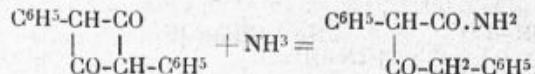


7^e Action de l'ammoniaque. — Elle conduit, par voie de décyclisation, aux amides acétylacétiques : la cyclobutanedione réagit

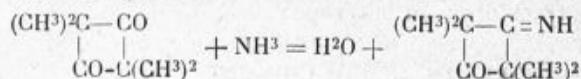
en solution éthérée à la température de — 10 à — 15° en donnant l'amide acétylacétique :



La dicétone diphenylée réagit de même en solution méthylique :

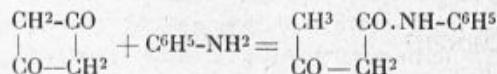


Le tétraméthylidécyclobutane (1) ne se décyclise pas ; quand on le traite par l'ammoniaque, il fournit une imine :

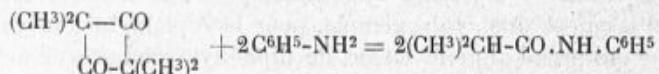


8^e Action de l'aniline. — Elle se rapproche de celle de l'ammoniaque tout en étant parfois plus profonde.

La cyclobutanedione se décyclise avec production de l'anilide acétylacétique :



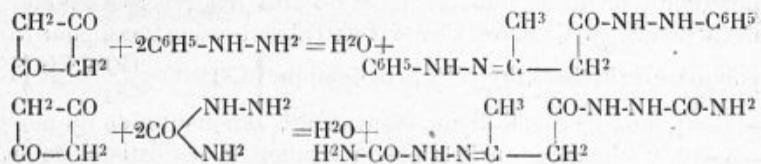
Mais son dérivé tétraméthylé, qui est stable vis-à-vis de l'ammoniaque, se dédouble complètement en donnant naissance à l'anilide isobutyrique :



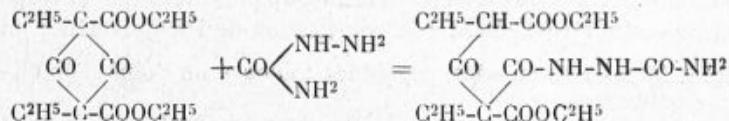
Il en est de même pour l'éther diéthylidécyclobutanedicarbonique qui conduit à l'anilide-éther éthylmalonique ; dans des conditions identiques, la diméthylidiphénylecyclobutanedione, au lieu de réagir sur l'aniline, se transforme en un autre polymère.

(1) E. WEDEKIND et M. MILLER, *D. ch. G.*, t. 43, p. 834; 1910.

9^e Action de la phénylhydrazine et de la semicarbazide. — Ces deux réactifs ordinaires des cétones peuvent soit fournir les dérivés normaux : diphénylhydrazone et disemicarbazones, soit produire une rupture de la chaîne fermée. Ce dernier résultat est obtenu pour la cyclobutanedione et l'éther diéthyldicétocyclobutanedicarbonique ; la première fournit une phénylhydrazido-phénylhydrazone et une semicarbazido-semicarbazone dérivées de l'acide acétylacétique :



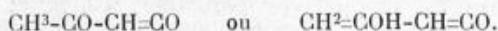
L'éther dicétone ne donne qu'une semicarbazide :



B. Constitution des combinaisons du groupe du cyclobutane.

Ces diverses propriétés s'accordent bien avec la constitution de β -dicétones cyclobutaniques attribuée par Staudinger aux produits de polymérisation des cétones ; nous allons signaler quelques faits qui augmentent encore la valeur de cette hypothèse.

Chick et Wilsmore (1), après avoir démontré que le cétène ordinaire se transforme par polymérisation en une combinaison de poids moléculaire double, admirent que celle-ci possède une chaîne linéaire et proposèrent pour elle l'un ou l'autre des deux constitutions suivantes :



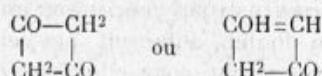
Ils considéraient la première comme s'accordant le mieux avec les propriétés optiques du polymère ; comme elle contient encore le groupement fonctionnel céténique, elle rend compte de la facile transformation en dérivés acétylacétiques sous l'influence de

(1) *Proc. Chem. Soc.*, t. 24, p. 100 ; 1908 ; *Chem. Soc.*, t. 93, 946 ; 1908.

l'eau, de l'ammoniaque et de l'aniline : ils donnèrent au polymère le nom d'*acétylcétène*.

Cette opinion fut combattue par Staudinger et Bereza (1) : s'il constituait réellement l'acétylcétène, ce polymère se rattacherait aux dérivés monosubstitués du cétène et il devrait, comme ceux-ci, s'unir directement aux alcools et aux phénols et se prêter facilement à une polymérisation plus avancée. Or, il n'en est pas rigoureusement ainsi : l'acétylcétène ne réagit sur l'alcool qu'en présence d'un acide minéral, il est de plus relativement stable. Cette inertie particulière vis-à-vis de l'alcool existe aussi pour le polymère de l'éther éthylcétène-carbonique $\left[\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}=\text{CO}^2\text{C}_2\text{H}_5 \right]_2$ et il est, dans ce cas, difficile, étant donnée la constitution du monomère, d'admettre, après la polymérisation, la persistance de la fonction céténique.

De plus, le dimère du cétène distille à 124-125° sous la pression ordinaire, c'est-à-dire à un point beaucoup plus élevé que le corps qui répondrait réellement à la constitution de l'acétylcétène ; un cétène $\text{R}_1'\text{>C=CO}$ en effet, possédant toujours un point d'ébullition inférieur à celui de la cétone $\text{R}_1'\text{>C=O}$, l'acétylcétène devrait bouillir plus bas que l'aldéhyde pyruvique $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{O}$; le point d'ébullition de cette aldéhyde, il est vrai, est inconnu, mais il est certainement situé au-dessous de celui du diacétyle $\text{CH}_3\text{-CO-CO-CH}_3$, qui distille à 87-88°, c'est-à-dire déjà plus bas que le polymère de Chick et Wilsmore. En conséquence, Staudinger et Bereza attribuent à ce dernier l'une ou l'autre des constitutions suivantes :



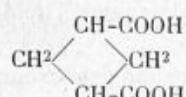
La première est la plus vraisemblable ; Chick et Wilsmore ont en effet reconnu que le dimère du cétène n'entre en réaction ni avec le sodium, ni avec le chlorure d'acétyle, ni avec l'isocyanate de phényle, réactifs ordinaires de la fonction hydroxylée.

La transformation des cétènes en polymères est analogue à celle de certains composés éthyléniques en dérivés du cyclobu-

(1) H. STAUDINGER et St. BEREZA, *D. ch. G.*, t. 42, p. 4908 ; 1909.

tane : c'est plus spécialement le cas pour certains acides α . β -éthyléniques ou pour leurs éthers : éther méthylène-malonique, éther dicarboxylglutaconique, etc.

L'éther méthylène-malonique (1) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, prend naissance par condensation de l'aldéhyde formique et de l'éther malonique avec élimination d'une molécule d'eau ; il se polymérise spontanément en donnant un produit solide, l'éther *para*-méthylène-malonique ; celui-ci, soumis à la distillation, régénère l'éther méthylène-malonique sous sa forme simple et, saponifié, donne naissance à l'acide *cis*-cyclobutane-1.3-dicarbonique :



Le produit de polymérisation est donc bien un dérivé du cyclobutane et l'action de la chaleur produit une dissociation en deux molécules non saturées selon le mode même de décomposition des polymères des cétènes.

L'éther dicarboxylglutaconique (2) se prête à des transformations du même genre. Quand il vient d'être préparé, il répond à la formule simple $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH-CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ou $\text{C}^{15}\text{H}^{22}\text{O}^8$. Si on le laisse en contact, à froid, en solution benzénique avec une petite quantité de pipéridine, il se transforme en deux éthers isomériques de poids moléculaire double, qui sont capables de repasser à la forme simple sous l'influence de l'éthylate de sodium. D'après Guthzeit il s'agit ici d'une polymérisation par la double liaison avec production d'une combinaison cyclobutanique.

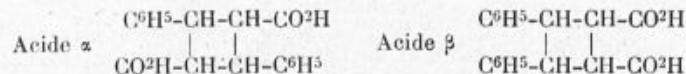
Parmi les polymères des acides éthyléniques de la série cyclique, l'exemple le mieux connu est celui des acides α et β truxilliques (3), isolés en 1888 par Liebermann des produits de la saponification des alcaloïdes accessoires de la cocaïne ; ces deux acides répondent à la même composition que l'acide cinnamique, mais leur poids moléculaire correspond à une formule double $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^4$.

(1) ZÉLINSKY, *D. ch. G.*, t. 22, p. 3295; 1898 HAWORTH et PERKIN jun., *Chem. Soc.*, t. 73, p. 341. — BOTTOMLEY et W. H. PERKIN, *Chem. Soc.*, t. 77, p. 294; 1900.

(2) M. GUTHZEIT, *D. ch. G.*, t. 34, p. 675; 1901. — M. GUTHZEIT, A. WEISS et W. SCHÖFER *Journ. prakt. Ch.*, t. 80, p. 393; 1909.

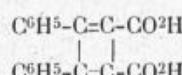
(3) LIEBERMANN, *D. ch. G.*, t. 21, p. 2342; 1888.

Liebermann leur attribua la constitution d'acides diphenylcyclobutane-dicarboniques :

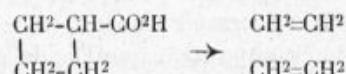


celle-ci s'accorde bien avec le fait qu'ils se comportent vis-à-vis du permanganate de potassium comme des corps saturés, et de plus, pour l'acide β , avec la formation de benzile par oxydation. Or, ces deux acides soumis à la distillation se transforment en acide cinnamique et inversement, l'acide cinnamique, par insolation, reproduit l'acide α .

On peut encore rapprocher des exemples précédents la polymérisation du phénylbutadiène en bis-phénylbutadiène sous l'influence de la chaleur (1), la transformation de l'anthracène par insolation en un produit dimoléculaire, le para-anthracène qui redonne la forme simple à sa température de fusion, et enfin le fait qu'un dérivé acéténique, l'acide phénylpropionique, donne naissance, quand on le chauffe avec l'oxychlorure de phosphore, à un acide bibasique que Th. Lanser (2) considère comme un dérivé du cyclobutadiène :



Au surplus, la propriété des combinaisons cyclobutaniques de se dissocier, dans des conditions convenables, en deux molécules non saturées, se manifeste déjà chez les plus simples : d'après Perkin et Colman il y a formation d'éthylène quand on soumet à la distillation sèche le cyclobutane-carbonate de calcium :



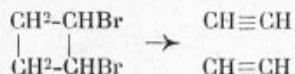
et Willstaetter et W. von Schmädel (3) ont montré que le dibro-

(1) LIEBERMANN et RÜBER, *D. ch. G.*, t. 35, p. 2697; 1902. — RÜBER, *id.*, t. 37, p. 2272; 1904.

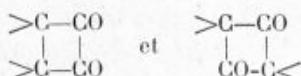
(2) TH. LANSER et B. F. HALVORSEN, *D. ch. G.*, t. 35, p. 1407; 1902.

(3) WILLSTAETTER et W. VON SCHMEDDEL, *D. ch. G.*, t. 38, p. 1992; 1905.

mure du cyclobutène se décompose, au contact de la potasse pulvérisée, à température supérieure à 200°, avec production d'acétylène :



Toutes ces polymérisations et dépolymérisations sont analogues aux faits observés pour les cétènes dont les dimères doivent être, par conséquent, regardés comme des dicétones cyclobutaniques, mais il faut remarquer que, dans cette hypothèse, on peut concevoir l'existence de deux isomères : une α et une β -dicétone :



On doit à Wedekind et Weisswange (1) la preuve de la nature β -dicétone du tétraméthyldicétocyclobutane. L' α -phénylène-diamine réagit, comme on sait, sur les dialdéhydes ou dicétones α , molécule à molécule, en éliminant deux molécules d'eau pour former des quinoxalines ; cette réaction est tout à fait caractéristique ; or la dicétone cyclique s'unit bien à une molécule d' α -phénylène-diamine, mais il n'y a qu'une molécule d'eau produite, ce n'est donc pas une dicétone α .

Les dicétones dérivées des cétènes sont donc bien des β -dicétones cyclobutaniques, comme nous l'avons admis. Cependant Schroeter (2) avait proposé de les regarder comme des combinaisons moléculaires de deux cétones simples.

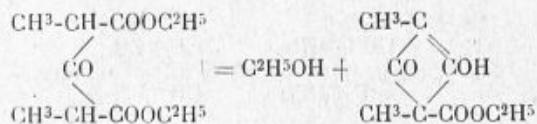
Il ne peut guère s'agir ici de combinaisons moléculaires, puisque les polymères des cétènes sont transformables en produits dont la chaîne carbonée ne peut s'être formée que par enchaînement direct, carbone à carbone, de deux molécules du cétène primitif. D'ailleurs le produit de la polymérisation du méthylcétène s'est montré identique à une dicétone cyclobutanique préparée synthétiquement par Schröter et Stassen (3). Ces savants, en traitant par l'acide sulfurique concentré le dérivé diméthylé symétrique de l'éther acétone-dicarbonique, le transformèrent par condensa-

(1) WEDEKIND et WEISSWANGE, *D. ch. G.*, t. 39, p. 1631 ; 1906.

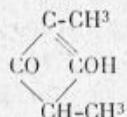
(2) SCHROETER, *Zeitschr. f. angew. Chem.*, t. 24, p. 232 ; 1911.

(3) G. SCHROETER et C. STASSEN, *D. ch. G.*, t. 40, p. 1604 ; 1907.

tion interne, avec élimination d'alcool, en un éther β -cétonique, l'éther diméthyl-1,3-cyclobutène-1ol-2-one-carbonique :



Quand on saponifie cet éther par l'eau de baryte, il subit le dédoublement cétonique et conduit à une dicétone ou plutôt à la forme monoénolique d'une dicétone, la diméthyl-1,3-cyclobutène-1ol-2-one-4 :



dont les propriétés sont les mêmes que celles du dimère du méthylcétène.

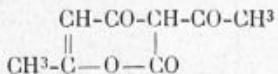
Parmi les polymères des cétènes, il n'y a que les dérivés des cétènes disubstitués qui affectent invariablement la forme dicétone et cela, en vertu de leur constitution ; les dicétones dérivées des cétènes monosubstitués sont susceptibles d'exister, comme nous venons de le voir, sous la forme *aci*. Ces formes énoliques sont acides et par conséquent solubles dans les alcalis vis-à-vis desquels elles sont stables à chaud ; elles décolorent le brome et la solution de permanganate de potassium comme les composés non saturés. Leur stabilité vis-à-vis de la chaleur est beaucoup plus grande que celles des dicétones vraies.

§ 2. — Dérivés du groupe de la pyrone.

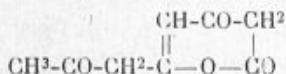
Nous avons mentionné que le cétène (1) se transforme sous l'influence de la triéthylamine ou de la pyridine en un produit de poids moléculaire quadruple, l'acide déhydracétique ; ce même composé résulte du traitement du chlorure d'acétyle par la pyri-

(1) STAUDINGER et KLEVER, *D. ch. G.*, t. 41, p. 297; 1908.

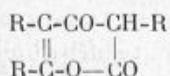
dine (1). Il répond suivant Feist (2) à la constitution de la *méthyl-6-acétyl-3-pyronone* :



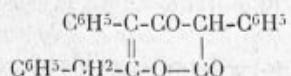
et suivant J. N. Collie (3) à celle de l'*acétonyl-6-pyronone*:



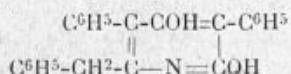
Les combinaisons obtenues par Wedekind (p. 41) à partir des homologues monosubstitués du chlorure d'acétyle sont regardées par lui comme des *trialcoyl-3.5.6-pyronones* :



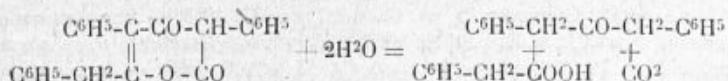
Le chlorure de phénylacétyle, par exemple, conduit à la *diphényl-3.5-benzyl-6-pyronone* :



Celle-ci, chauffée avec l'ammoniaque, se transforme en une base pyridique, l'*α-benzyl-β.β'-diphényl-α.γ-dioxypyridine* :



Sous l'action de la potasse, elle est hydrolysée en dibenzyletöne, acide phénylacétique et anhydride carbonique :



(1) DENNSTEDT et ZIMMERMANN, *D. ch. G.*, t. 49, p. 76; 1886.

(2) FEIST, *Lieb. Ann.*, t. 257, p. 261; 1890.

(3) COLLIE, *Chem. Soc.*, t. 77, p. 971; 1900.

CHAPITRE III

Le cétène et ses dérivés monosubstitués.

CÉTÈNE (1). — $\text{CH}^2=\text{CO}$.

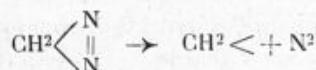
Le cétène a été découvert en 1907 par Wilsmore et Stewart parmi les produits de la décomposition de certains dérivés acétiques réalisée au moyen d'une spirale de platine chauffée électriquement ou de l'arc électrique ; les premières préparations, traitées par l'eau, donnaient une solution renfermant, à côté d'acide acétique, un produit aldéhydique qui fut regardé comme de l'aldéhyde glycolique et considéré comme l'un des produits normaux de la transformation du cétène. De nouvelles recherches montrèrent que ce dernier, en réagissant sur l'eau, fournit exclusivement de l'acide acétique, la réaction aldéhydique étant due à de l'aldéhyde formique qui souillait les premiers échantillons.

Modes de formation. — Le cétène prend naissance :

1^o *Par action de la chaleur sur un mélange de diazométhane et d'oxyde de carbone.* — Ce mode de formation du cétène, dû à Staudinger et Kupfer, présente un certain intérêt théorique parce qu'il peut être considéré comme une synthèse totale résultant de la soudure de deux restes bivalents, l'un instable, le méthylène $\text{CH}^2<$, l'autre stable, l'oxyde de carbone.

(1) WILSMORE et STEWART, *Proc. chem. Soc.*, t. 23, p. 229; 1907; *Chem. Soc.*, t. 91, p. 1938; 1907; *Nature*, t. 75, p. 510; 1907; *Proc. chem. Soc.*, t. 23, p. 309; 1907. — STAUDINGER et KLEVER, *D. ch. G.*, t. 41, p. 594; 1908. — WILSMORE et STEWART, *D. ch. G.*, t. 41, p. 1025; 1908. — STAUDINGER et KLEVER, *D. ch. G.*, t. 41, p. 1516; 1908. — CHICK et WILSMORE, *Proc. chem. Soc.*, t. 24, p. 77, 100; 1908; *Chem. Soc.*, t. 93, p. 946; 1908. — STAUDINGER et KUBINSKY, *D. ch. G.*, t. 42, p. 4213; 1909. — DEAKIN et WILSMORE, *Chem. Soc.*, t. 97, p. 1968; 1910. — CHICK et WILSMORE, *Chem. Soc.*, t. 97, p. 1978; 1910. — SCHMIDLIN et BERGMANN, *D. ch. G.*, t. 43, p. 2821; 1910. — STAUDINGER et KUPFER, *D. ch. G.*, t. 45, p. 501; 1912. — STAUDINGER et ENDLE, *D. ch. G.*, t. 46, p. 1437; 1913.

Le diazométhane ne peut être conservé qu'à l'état dissous; à l'état de pureté, il se détruit spontanément avec mise en liberté d'azote, ce qui semble indiquer une dissociation s'effectuant suivant le schéma :



c'est-à-dire avec production du méthylène à l'état naissant. En mettant en présence, dans des conditions convenables, l'oxyde de carbone avec les produits de la décomposition du diazométhane, on pouvait donc espérer réaliser la réaction :



Le résultat obtenu fut conforme aux prévisions. Si l'on fait passer dans un tube de quartz chauffé à 400-500° un mélange d'oxyde de carbone et de diazométhane dilué de vapeur d'éther, on constate que le gaz qui se dégage à la sortie de l'appareil donne de l'acétanilide au contact d'une solution éthérée d'aniline, ce qui démontre la production du cétène.

2^e *Par réduction du bromacétyle au moyen du zinc.* — Dans un appareil distillatoire disposé de façon à pouvoir être maintenu constamment rempli d'un gaz inerte, hydrogène ou anhydride carbonique, on introduit des copeaux de zinc, puis un mélange de 50 gr. de bromure de bromacétyle et de 250 cc. d'éther absolu ou de 200 cc. d'éther acétique. La réaction se produit avec une vive ébullition; le cétène formé passe avec l'éther à la distillation et peut être dosé dans le distillat par précipitation sous forme d'acétanilide. Si on emploie l'éther, le rendement est de 12 à 13 0/0 de la théorie, si on emploie l'éther acétique, il est de 8 à 10 0/0.

Le rendement en cétène purifié par rectification à basse température est de 5 cc. pour 400 gr. de bromure d'acide.

Le résidu de la distillation retient du bromure de zinc et des produits de polymérisation du cétène; il est exempt d'acide déhydronium et Staudinger et Klever n'ont pu en isoler qu'une petite quantité d'un produit huileux donnant avec le perchlorure de fer la réaction β -cétonique.

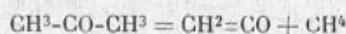
3^e *Par l'action du platine chaud sur les dérivés acétiques.* — L'éther acétique, l'anhydride acétique, l'acétone donnent nais-

sance au cétène quand on fait éclater l'arc électrique au sein de ces liquides ou mieux quand on y plonge un fil de platine chauffé par le courant électrique. L'anhydride acétique fournit un rendement de 10 0/0 ; l'acétone est encore plus facile à décomposer, mais le cétène qu'elle fournit est plus impur. En même temps que le cétène, il se forme de l'anhydride carbonique, de l'acétylène et d'autres hydrocarbures gazeux.

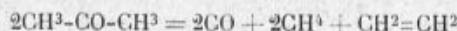
Il s'agit vraisemblablement ici d'une véritable décomposition pyrogénée, le fil de platine formant avec le liquide qui l'entoure un système comparable au tube chaud et froid de H. S. C. Deville.

L'appareil est constitué par un ballon disposé à reflux et dont le fond est muni d'une armature supportant une spirale de fil de platine qui sera traversée par le courant électrique. Les produits gazeux qui prennent naissance, après avoir traversé le réfrigérant ascendant, sont conduits dans un premier condenseur, refroidi par la neige carbonique et l'acétone, qui retient les traces du composé liquide mis en œuvre qui ont échappé à l'action du premier réfrigérant. Le cétène se condense lui-même dans un second récipient refroidi à — 180°.

4^e *Par décomposition pyrogénée de l'acétone.* — Schmidlin et Bergmann ont indiqué un procédé de préparation du cétène qui a l'avantage de ne nécessiter qu'un dispositif expérimental peu compliqué et d'utiliser l'acétone comme matière première. Celle-ci, vers 500-600°, se décompose en cétène et en méthane :



Barbier et Roux (1) avaient déjà montré que les vapeurs d'acétone, passant dans un tube de cuivre chauffé au rouge blanc, c'est-à-dire vers 1000°, se décomposent en oxyde de carbone, éthylène et méthane :



D'après Schmidlin et Bergmann, cet état final ne se réalise qu'avec production intermédiaire de cétène et on doit considérer deux phases successives : vers 500° formation de cétène et de

(1) BARBIER et ROUX, *Bull. Soc. chim.* (2), t. 46, p. 268; 1886.

méthane; puis, aux températures supérieures à 600° décomposition du cétène en éthylène et oxyde de carbone.



La transformation du cétène est un processus inverse de celui que nous avons déjà signalé : $\text{CH}^2=\text{CO} \rightarrow \text{CH}^2:\text{CO}$, et qui, dès lors, apparaît comme réversible.

Les résultats de la décomposition pyrogénée de l'acétone ont conduit Schmidlin et Bergmann à penser que, dans le procédé de Wilsmore et Stewart qui utilise l'anhydride acétique, la production du cétène était précédée de celle de l'acétone :



et en fait, l'anhydride carbonique prend naissance en même temps que le cétène.

Pratiquement, on dispose sur une grille à analyse un tube en verre peu fusible, rempli de fragments de porcelaine, on le porte au rouge sombre et on y fait passer les vapeurs d'acétone entraînées par un courant d'azote, de façon à utiliser 50 gr. environ d'acétone à l'heure. L'acétone non transformée se condense dans un récipient refroidi à — 20°. Le cétène lui-même se liquéfie dans un deuxième récipient refroidi à — 80°, par un mélange d'éther et de neige carbonique. La transformation en cétène porte sur 10 à 14 0/0 de l'acétone mise en œuvre.

Purification. Le cétène obtenu par l'un des trois derniers procédés précédents peut être purifié par distillation fractionnée à basse température.

Propriétés physiques. — Le cétène est gazeux dans les conditions ordinaires; son odeur est insupportable et rappelle à la fois le chlore et l'anhydride acétique; il est très toxique et il provoque, une fois inspiré, de très vifs maux de tête.

Par un refroidissement suffisant, il se liquéfie, puis se solidifie; au moyen d'un couple thermoélectrique constantan-fer, on a déterminé sa température de liquéfaction égale à — 56° et son point de solidification égal à — 151°.

Considéré sous les trois états, le cétène est incolore.

A la température ordinaire, il est peu soluble dans le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, l'éther, plus soluble dans l'acétone et l'anhydride acétique.

A l'état liquide, il se mélange à la plupart des dissolvants organiques.

Propriétés chimiques. — La formule C_2H_2O a été établie par la voie de l'analyse organique et de la combustion eudiométrique ainsi que par la détermination de sa densité de vapeur.

Il se transforme facilement sous l'influence de l'eau, des alcools, des amines en dérivés de l'acide acétique.

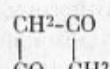
A basse température, il se combine directement à l'acide cyanhydrique pour donner naissance au nitrile α -acétoxyacrylique $CH_2=C(O.COCH_3)-CN$, liquide huileux incolore bouillant à 173° sous 772 mm., à $110-110.4$ sous 100 mm.; celui-ci se solidifie par le refroidissement en une masse incolore qui fond de -196° à -195° , il est peu soluble dans l'eau froide et miscible aux solvants organiques. Sa densité est donnée par l'expression :

$D_4^t = 1.0685 - 0.00112 (t - 15^\circ)$ pour les températures comprises entre 10 et 30° . Sa réfraction moléculaire est, pour la raie C, $R = 26.59$ et on a calculé la dispersion $D_{G-C} = 0.89$: ces valeurs s'accordent avec la constitution admise. Ce nitrile est peu stable et semble, sous l'influence des réactifs, se dissocier d'abord, de sorte qu'on isole, à côté de l'acide cyanhydrique, les produits susceptibles de se former directement à partir du cétène; c'est ainsi que, traité par l'eau, l'alcool ou l'aniline, il donne naissance à l'acide, à l'éther ou à l'anilide acétiques.

Le chlorure de nitrosoyle réagit énergiquement sur le cétène avec formation de chlorure d'acétyle et de substances résineuses.

L'iodure d'éthyle, le chlorure d'acétyle, l'acétylène liquéfié, le nitrile d'amyle sont sans action sur le cétène.

Polymérisation du cétène. — Le cétène amené à l'état liquide puis abandonné à lui-même se polymérise en devenant brun. Du produit de la transformation, on isole par distillation fractionnée la cyclobutane-dione :



Celle-ci est liquide, elle distille à $126-127^\circ$ sous la pression ordinaire en se décomposant faiblement et à $69-71^\circ$ sous 100 mm.; elle fond de $-7^\circ.9$ à $-7^\circ.5$.

Elle a pour densité à 18° $D = 1.0939$ et pour les températures comprises entre 10 et 30°: $D'_4 = 1.100 - 0.00118(t - 15)$. A 18°, 7 et pour la raie C, sa réfraction moléculaire est $R = 20.02$; on a calculé sa dispersion $D_{G'-C} = 0.67$ à 18°, 7.

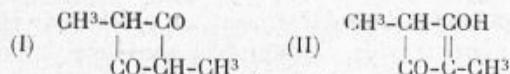
MÉTHYLCÉTÈNE (I) $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CO}$.

Le méthylcétène a été préparé par Staudinger et Klever en réduisant le bromure de propionyle α -bromé au moyen du zinc, en présence d'éther ou d'éther acétique.

Les rendements de cette opération sont très faibles, sans doute par suite de la polymérisation facile.

Ce cétène n'a pas été isolé à l'état de pureté; on l'a employé sous la forme de solutions éthérées qui peuvent être enrichies en cétène par distillation à basse température sous une pression de 14 mm. Ces solutions sont incolores.

Le méthylcétène se polymérise déjà à —40°; en solution éthérée à la température ordinaire, il se polymérise instantanément en dégageant assez de chaleur pour déterminer l'ébullition du liquide. Le produit qui en provient contient un composé liquide d'odeur piquante qui constitue vraisemblablement la *diméthyl-1,3-cyclobutane-dione* (I) et un composé solide qui n'est



autre que la forme monoénolique de cette dicétone, la *diméthyl-1,3-cyclobutène-2-ol-2-one-4* (II); cette dernière se dépose de sa solution benzénique en cristaux fusibles à 140°; elle donne, au contact du perchlorure de fer, une coloration violet foncé et se dissout dans les alcalis vis-à-vis desquels elle se comporte comme un acide monobasique; contrairement aux dicétones vraies, elle est stable vis-à-vis des agents de décyclisation et ne se dédouble pas par la chaleur. Nous avons indiqué qu'elle est identique au produit préparé synthétiquement par Schröter et Stassen (p. 51).

(I) H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 41, p. 906; 1908. — H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 44, p. 533; 1911.

ÉTHYLCÉTÈNE (1) $C_3H_5-CH=CO$.

De même que son homologue inférieur, ce cétène est très instable et n'a pas pu être isolé à l'état de pureté à cause de sa facile altération. On l'obtient sous forme de solution éthérée contenant de 0.2 à 0.5 0/0 de cétène en réduisant rapidement le bromure d' α -bromobutyryle par le zinc ; il se forme avec un rendement de 4 à 6 0/0.

Sa solution éthérée est incolore ; elle réagit instantanément sur l'aniline avec production d'anilide butyrique.

L'éthylcétène n'est pas spontanément oxydable.

PHÉNYLCÉTÈNE (2) $C_6H_5-CH=CO$.

Le phénylcétène a été préparé en réduisant au moyen du zinc le chlorure de phénylacétyle α -chloré obtenu en faisant réagir le pentachlorure de phosphore sur l'acide phénylglycolique.

13 gr. du chlorure chloré en solution dans 100 cc. d'éther absolu sont versés peu à peu sur 10 gr. de zinc. En chauffant, on détermine une vive réaction et le liquide se colore en jaune, ce qui pourrait être dû à ce que le phénylcétène est coloré ; dans la suite, la liqueur, initialement limpide, se trouble et se décolore, peut-être à cause d'une polymérisation du cétène formé, sous l'influence du chlorure de zinc. On chauffe finalement pendant 5 minutes, puis après refroidissement, on précipite le chlorure de zinc en ajoutant 200 cc. de pétrole léger. La solution, filtrée, donne par addition d'eau de l'acide phénylacétique et par l'aniline, l'anilide phénylacétique dont la quantité formée indique un rendement de 13.5 0/0 en cétène ; si l'on essaie d'extraire, par distillation dans le vide, le cétène de cette solution, on n'obtient que des produits de sa décomposition ou de sa polymérisation.

En opérant en présence d'éther acétique ou en remplaçant le chlorure d'acide chloré par le bromure bromé correspondant, les résultats n'ont pas été plus favorables.

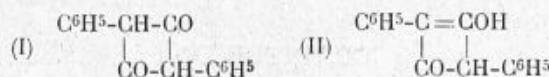
Polymérisation. — Lorsqu'on abandonne à elle-même la solution éthérée provenant de la réaction, après l'avoir additionnée d'éther de pétrole, le cétène dissous est entièrement polymérisé au bout de 2 heures. On peut alors isoler en même temps que de

(1) H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 44, p. 905; 1908.

(2) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 38, p. 1735; 1905; t. 44, p. 533; 1911.

L'aldéhyde benzoïque, de l'éther phénylacétique et de la dibenzylcétone, deux dimères du phénylcétène.

L'un d'eux est la *diphényl-1,3-cyclobutane-dione-2,4* (formule I)



qui cristallise en feuillets fusibles à 73°; elle est assez soluble dans les solvants usuels et distille en partie vers 133° dans le vide absolu. L'action de la chaleur ne la transforme pas en phénylcétène.

Abandonnée à elle-même, la dicétone s'altère en donnant naissance à un produit huileux jaune, d'odeur d'aldéhyde benzoïque.

La dicétone, en solution méthylique, ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer; elle ne réagit pas sur l'isocyanate de phényle et ne décolore pas une solution de brome.

L'ammoniaque en solution méthylique réagit rapidement en la transformant en partie en amide *diphénylacetylacétique* fusible à 160-162° et en partie en son isomère *acé* (formule II). Celui-ci se forme encore à côté de la dibenzylcétone quand on chauffe la dicétone avec la soude à 50/0.

Cet autre dimère du phénylcétène ou *diphényl-1,3-cyclobutène-1-ol-2-one-4* forme des cristaux fusibles à 160°; il est soluble dans les alcalis et les carbonates alcalins qui ne le modifient pas à chaud. Il donne, en solution méthylique, avec le perchlorure de fer, une coloration violet foncé; il décolore instantanément les solutions de brome et de permanganate. Il est très sensible à l'action de l'eau et des acides.

CHAPITRE IV

Préparation et réactions d'addition des dérivés bisubstitués du cétène.

Parmi les cétènes qui dérivent du cétène proprement dit par une double substitution hydrocarbonée on connaît actuellement :

Le diméthylcétène	(CH ₃) ² C=CO
Le diéthylcétène	(C ² H ₅) ² C=CO
Le diphenylecétène	(C ⁶ H ₅) ² C=CO
Le diphenylène-cétène	C ⁶ H ₅ C ⁶ H ₄ >C=CO

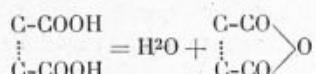
Ils possèdent les mêmes propriétés générales (transformation en acides et dérivés d'acides, polymérisation) que les dérivés monosubstitués. Mais, tandis que chez ces derniers, la tendance à la formation de combinaisons d'addition avec des composés non-saturés n'apparaît que dans leur transformation en polymères, cette propriété se manifeste à un très haut degré, chez les dérivés disubstitués, vis-à-vis de substances dont le caractère de non-saturation est assez varié et se rattache à l'existence des groupements C=O, C=N ou N=O. L'intensité de cette propriété varie suivant le cétène considéré; elle est très faible pour l'éther éthylcétène-carbonique. Celui-ci se rapproche d'ailleurs des cétènes monosubstitués, étant comme eux incolore et non spontanément oxydable; les cétènes disubstitués, à fonction simple, au contraire, sont tous plus ou moins fortement colorés et spontanément oxydables.

Les dérivés bisubstitués du cétène peuvent être obtenus, suivant la méthode générale de Staudinger, en réduisant au moyen du zinc les chlorures ou les bromures d'acides α -halogénés tertiaires; ils ne possèdent en propre qu'un seul mode de préparation un peu général. Nous le décrirons tout d'abord, puis nous étudierons les diverses réactions d'addition aux corps à doubles liaisons.

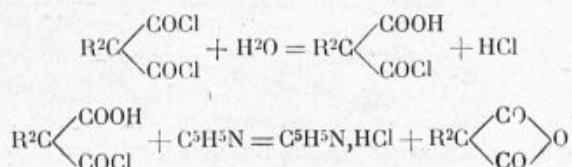
I. — PRÉPARATION DES DÉRIVÉS BISUBSTITUÉS DU CÉTÈNE.

La méthode est due à Staudinger; elle consiste dans la *décomposition par la chaleur des anhydrides maloniques dialcoylés simples ou mixtes*.

Parmi les acides bibasiques, seuls les acides des séries succinique et glutarique et, moins nettement ceux de la série adipique présentent la propriété d'engendrer des anhydrides monomoléculaires par déshydratation interne :



C'est Einhorn (1) qui, le premier, a réussi à préparer les anhydrides dérivés des acides maloniques et il a montré qu'on pouvait obtenir certains d'entre eux en traitant par l'eau les dichlorures des acides maloniques disubstitués, en présence de pyridine. Il est probable que la transformation s'effectue en deux phases successives, l'eau intervenant d'abord pour donner naissance au monochlorure, la pyridine éliminant ensuite une molécule d'acide chlorhydrique aux dépens de la fonction acide régénérée et de la fonction chlorure d'acide non modifiée :

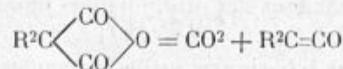


Cette réaction n'est applicable, ni au chlorure de malonyl lui-même, ni à ses dérivés monosubstitués.

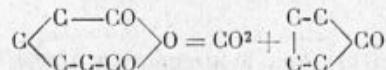
Les anhydrides dialcoylmaloniques préparés suivant cette méthode ne répondent pas à la formule simple $\text{R}^2\text{C} < \frac{\text{CO}}{\text{CO}} > \text{O}$, ils en sont les polymères, mais se comportent cependant comme des anhydrides à poids moléculaire normal vis-à-vis de l'eau et de l'ammoniaque qui les transforment respectivement en acides libres et diamides.

(1) EINHORN, *Lieb. Ann.*, t. 359, p. 145; 1908.

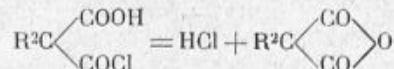
H. Staudinger et E. Ott (1) ont constaté que ces anhydrides dialcoylés se décomposent, sous l'influence de la chaleur, en perdant de l'anhydride carbonique et en donnant naissance à un dialcoylcétène :



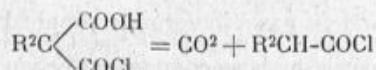
Cette méthode n'est d'ailleurs pas sans présenter une grande analogie avec celle de G. Blanc (2) qui a montré que les homologues de l'anhydride malonique appartenant aux séries adipique et pimélique sont décomposés par la chaleur avec formation de cétones des séries cyclopentanique et cyclohexanique :



En vue d'étendre ce procédé de préparation aux cétènes des différentes séries, Staudinger et Ott ont cherché à préparer les divers anhydrides maloniques par enlèvement d'acide chlorhydrique aux monochlorures $\text{COCl}-\text{C}-\text{COOH}$ qu'on peut obtenir en faisant réagir à chaud le chlorure de thionyle sur les acides libres en présence d'éther. L'hydracide se dégage sous l'influence d'une faible élévation de température et d'un abaissement de pression :



Mais cette réaction ne se produit pas seule, on observe en même temps un dégagement d'anhydride carbonique qui correspond à la transformation du monochlorure en chlorure d'acide monobasique suivant un mécanisme analogue à celui de la décomposition normale des acides maloniques par la chaleur.



Le monochlorure malonique $\text{COOH}-\text{CH}^2-\text{COCl}$ se décompose exclusivement suivant ce dernier mode, ce qui a empêché d'at-

(1) H. STAUDINGER et E. OTT, *D. ch. G.*, t. 41, p. 2208; 1908.

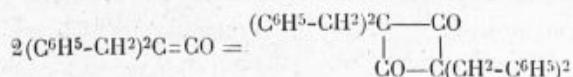
(2) G. BLANC, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 3, p. 778; 1908.

teindre l'anhydride malonique proprement dit; son dérivé diméthylé $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)^2 \cdot \text{COCl}$ fournit avec un rendement de 60 à 75 % un anhydride diméthylmalonique identique à celui qu'on peut obtenir par la méthode d'Einhorn; le dérivé diéthylé $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)^2 \cdot \text{COCl}$ fournit principalement le chloruré de diéthylacétyle. Il n'existe donc pas encore de méthode très générale pour la préparation des anhydrides maloniques dont l'emploi, en vue de la préparation des cétènes, se trouve actuellement limité aux cas du diméthylcétène et du diéthylcétène.

La décomposition de l'anhydride est réalisée dans le vide à 160-180°. En vue de préparer le diméthylcétène, on peut effectuer en une seule opération d'abord la transformation du chlorure-acide diméthylmalonique en anhydride en chauffant doucement jusqu'à cessation de dégagement de gaz chlorhydrique, puis la transformation de l'anhydride en cétène, en élevant la température.

Staudinger et Bereza (1) ont encore indiqué pour le diméthylcétène un autre mode de formation que l'on peut imputer à l'anhydride diméthylmalonique. On pouvait espérer obtenir les anhydrides maloniques en faisant réagir sur les dichlorures maloniques l'oxyde ou l'oxalate d'argent; dans ce dernier cas, il devait y avoir production d'un anhydride mixte oxalique et malonique-susceptible de se décomposer en oxyde de carbone, anhydride carbonique et anhydride malonique. C'est bien ce qui semble se passer au premier moment quand on traite le dichlorure diméthylmalonique par l'oxalate d'argent, mais alors l'anhydride diméthylmalonique aussitôt formé se transforme en cétène.

Nous pouvons encore signaler le cas suivant où un cétène semble se former transitoirement : H. Leuchs (2) en cherchant à transformer l'acide dibenzylmalonique en monochlorure par la méthode de Staudinger, a pu isoler en même temps que les chlorures dibenzylmalonique et dibenzylacétique et la β -benzylhydrindone une β -dicétone cyclobutanique, la tétrabenzylcyclobutane-dione qui doit très vraisemblablement trouver son origine dans la polymérisation du dibenzylcétène :



(1) H. STAUDINGER et ST. BEREZA, *D. ch. G.*, t. 41, p. 4461; 1908.

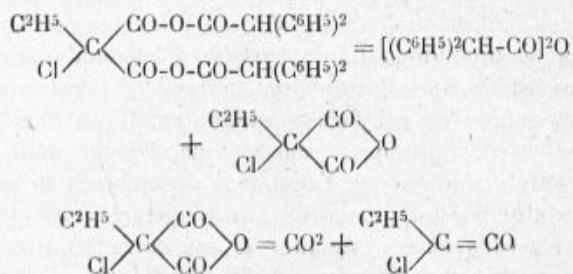
(2) H. LEUCHS, J. WUTKE et E. GIESELER, *D. ch. G.*, t. 46, p. 2200; 1913.

Ce cétène lui-même proviendrait de l'anhydride dibenzylmalonique formé transitoirement.

Nous avons indiqué (p. 29) que le diphenylcétène donnait, en se combinant à divers acides maloniques disubstitués, des anhydrides mixtes maloniques et diphenylacétiques de formule générale :



Il était à prévoir que ces composés, comme beaucoup de combinaisons dissymétriques de ce genre, subiraient de la part de la chaleur une dissociation en deux molécules symétriques, l'une d'anhydride diphenylacétique, l'autre d'un anhydride malonique disubstitué : c'est bien ainsi que les choses se passent et l'anhydride malonique qui prend naissance se décompose aussitôt formé en donnant suivant le mécanisme déjà envisagé, de l'anhydride carbonique et un dérivé disubstitué du cétène. L'anhydride mixte éthylchloromalonique et diphenylacétique conduit ainsi à l'éthylchlorocétène :

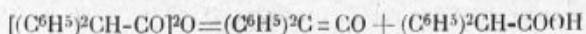


Staudinger a pu préparer, suivant cette méthode, le diméthylcétène et le diéthylcétène.

La décomposition s'effectue le mieux sous pression réduite.

Les cétènes qui auraient dû se former à partir des anhydrides mixtes dérivés des acides dichloromalonique, benzylidène-malonique, et isopropylidène-malonique n'ont pas pu être isolés.

La décomposition de l'anhydride malonique est accompagnée de celle de l'anhydride diphenylacétique si la température de la réaction est assez élevée ; le second se dissocie alors en acide diphenylacétique et diphenylcétène :



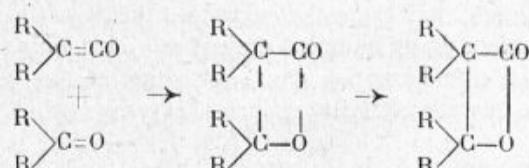
II. — RÉACTIONS D'ADDITION DES DÉRIVÉS BISUBSTITUÉS
DU CÉTÈNE.

Nous passerons successivement en revue :

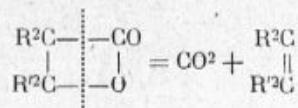
- 1° Le cas du carbone doublement lié à l'oxygène;
- 2° Le cas du carbone doublement lié à l'azote;
- 3° Le cas de l'azote doublement lié à l'oxygène.

§ 1. — Addition à la double liaison C=O.

Les dérivés bisubstitués du cétène et plus spécialement le diphénylcétène s'unissent, molécule à molécule, à diverses combinaisons carbonylées (aldéhydes, cétones, quinones). Le mécanisme de cette réaction d'addition doit être, d'après Staudinger, regardé comme analogue à celui de la transformation des cétènes par polymérisation, en dérivés du cyclobutane : les doubles liaisons C=C du cétène et C=O de la combinaison carbonylée devenant liaisons simples, il y aurait production de deux restes bivalents qui se satureraient :



Le produit de l'addition est un composé hétérocyclique dérivé d'une chaîne fermée à quatre maillons ; c'est une β -lactone. Les composés de ce type ne sont pas isolables comme tels dans tous les cas ; on n'a pu les mettre en évidence que pour l'addition des cétènes aux quinones. Pour les aldéhydes et les cétones, on ne voit apparaître que l'anhydride carbonique et un hydrocarbure éthylénique, produits de la décomposition de la β -lactone transitoire :

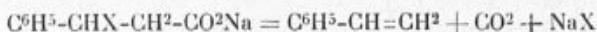


Le résultat correspond donc au remplacement du reste =CO du cétène par un groupement =C<^{R'}_R.

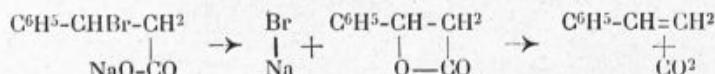
Les β -lactones qu'on peut obtenir au départ des quinones subissent d'ailleurs la même décomposition dans des conditions convenables. Les quinones offrent une autre particularité : étant dicarbonylées, elles peuvent s'additionner à deux molécules d'un cétène et donner naissance à des corps renfermant deux fois la fonction β -lactonique ; ces dilactones, contrairement aux monolactones, n'ont pas pu être isolées.

L'hypothèse émise par Staudinger au sujet du processus d'addition des cétènes aux aldéhydes et aux cétones semble donc justifiée par le résultat obtenu avec les quinones ; elle est d'accord avec les faits connus de l'histoire des β -lactones.

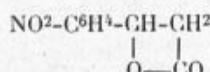
La première mention d'une β -lactone a été faite à l'occasion d'une transformation des acides phénylpropioniques β -halogénés qui, comme l'avaient montré Fittig et Binder (1), se décomposent, au contact d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à l'ébullition, avec production d'anhydride carbonique et de styrolène :



Em. Erlenmeyer (2) supposa, pour interpréter cette réaction, que les éléments du sel halogéné étaient pris à la même molécule, donnant lieu à la formation d'une β -lactone, et que cette dernière, en se décomposant, engendrait le styrolène :



Cette manière de voir a été complètement justifiée, dans la suite, par les résultats des travaux d'Einhorn (3). Etudiant l'acide o-nitrophénylpropionique β -bromé, ce savant put isoler, comme produit de son action sur le carbonate de sodium, la β -lactone suivante :



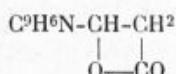
(1) FITTIG et BINDER, *Lieb. Ann.*, t. 195, p. 135 ; 1879.

(2) EM. ERLENMEYER, *D. ch. G.*, t. 43, p. 305 ; 1880.

(3) EINHORN, *D. ch. G.*, t. 46, p. 2209 ; 1883.

A vrai dire, cette β -lactone n'est pas très stable et il suffit de la traiter par l'eau bouillante pour la voir se décomposer en anhydride carbonique et *o*-nitrostyrolène; l'existence de cette β -lactone est vraisemblablement rendue possible par la présence du groupe NO₂, car on n'a pas pu isoler de β -lactones à partir des acides ortho- et paraméthoxyphénylpropioniques β -iodés.

Dans la suite, Einhorn isola d'autres β -lactones et leur reconnut encore le même mode de décomposition. L'acide quinolyl- β -bromopropionique (1), par exemple, se conduit comme l'acide nitré déjà signalé et conduit à une β -lactone :



qui, en perdant de l'anhydride carbonique, engendre le β -quinolyléthylène; c'est encore à une β -lactone qu'on arrive en traitant par le carbonate de potassium le bromhydrate du dibromure d'anhydroecgonine (2); cette β -lactone est bromée, elle se décompose aussi quand on la chauffe à 170° en présence d'acide acétique en anhydride carbonique et en un composé éthylénique, la bromotropidine.

Toutefois, ce mode de décomposition semble être spécial aux β -lactones de la série cyclique, car les différentes β -lactones acycliques que l'on a pu préparer, β -lactones diméthylmalique (3) et triméthylmalique (4), ne subissent pas de transformation identique sous l'influence de la chaleur.

L'instabilité des β -lactones formées par l'addition des combinaisons carbonylées au diphenylcétène a permis à Staudinger de suivre quantitativement la transformation. Si on effectue la réaction à basse température, elle progresse lentement, tandis qu'à température suffisamment élevée, elle donne lieu à un dégagement plus ou moins vif et mesurable d'anhydride carbonique. Or, ce dégagement peut fournir une mesure de la vitesse d'addition : il suffit pour cela que la décomposition de la β -lactone intermédiaire s'effectue avec une vitesse infinie par rapport à la réaction d'addition ; c'est là une condition qui semble bien être réalisée à

(1) Ad. EINHORN et P. LEHNKERING, *Lieb. Ann.*, t. **246**, p. 160; 1888.

(2) Ad. EINHORN et A. EICHENGRUN, *D. ch. G.*, t. **23**, p. 2876; 1890.

(3) Ad. BEYER et V. VILLIGER, *D. ch. G.*, t. **30**, p. 1954; 1897; Fr. FICHTER et S. HIRSCH, *ibid.*, t. **33**, p. 3270; 1900.

(4) G. KOMPPA, *D. ch. G.*, t. **35**, p. 534; 1902.

haute température puisque, dans aucun cas, il n'a été possible de mettre la β -lactone en évidence.

Ainsi conduite, l'étude quantitative de ces réactions a montré qu'elles n'étaient pas toujours régulières, leur irrégularité pouvant être due, suivant les cas, soit à la polymérisation d'une partie du cétène mis en œuvre, soit à la production de combinaisons d'addition différentes des β -lactones et, par suite, inaptes à se décomposer, dans les conditions de l'expérience, avec production d'anhydride carbonique. Toute anomalie dans le dégagement gazeux mettait donc en évidence une anomalie dans le processus réactionnel.

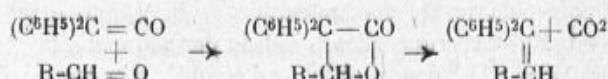
Cependant, dans le plus grand nombre des cas, en effectuant la réaction entre molécules égales du cétène et de la combinaison carbonylée à la température constante de 131° et en ne tenant compte que de la quantité d'anhydride carbonique dégagée au cours de la première heure, Staudinger a constaté que les résultats obtenus étaient comparables entre eux. Il en a tiré quelques conclusions concernant la réactivité du carbonyle chez des composés différents, aldéhydes, cétones, dérivés d'acides et pour des composés appartenant à une même série, il a pu déterminer l'influence exercée par les particularités de structure et par la nature des groupements substituants.

Nous étudierons successivement l'addition des cétènes aux composés monocarbonylés (aldéhydes, cétones, dérivés d'acides) puis aux composés dicarbonylés (quinones).

A. — *Gas des composés monocarbonulés.*

Staudinger a étudié de façon approfondie leur addition au diphenylcétène (1).

a) *Aldéhydes à fonction simple.* — La réaction est la suivante :

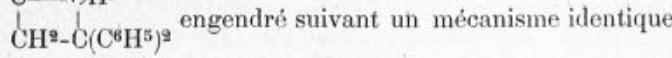


et conduit aux dérivés monosubstitués du diphenyléthylène dissymétrique.

(1) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 41, p. 1493; 1908; t. 42, p. 4249; 1909. — STAUDINGER et N. KON, *Lieb. Ann.*, t. 384, p. 38; 1911.

Les aldéhydes acycliques dont le caractère fonctionnel se manifeste d'ordinaire de façon énergique s'additionnent cependant très peu au diphenylcétène. On a étudié l'action de l'aldéhyde formique pris sous la forme de polyoxyméthylène, celle de l'aldéhyde acétique, celle ne l'œnanthol.

Les deux premières déterminent une forte polymérisation du cétène dont une faible proportion se transforme en β -lactone. L'aldéhyde formique devait conduire au diphenyléthylène $(C_6H_5)_2C=CH^2$; celui-ci n'a pas été isolé en nature mais sous la forme d'un dimère qui est peut-être le téraphénylecyclobutane:



engendré suivant un mécanisme identique à celui de la polymérisation des cétènes.

La vitesse d'addition augmente pour une substitution halogénée : le chloral réagit plus vite que l'acétaldéhyde, et conduit au trichlorométhyldiphenyléthylène $Cl^3C=(C_6H_5)_2$.

D'une façon très générale, cette vitesse augmente aussi quand on passe des composés de la série grasse à ceux de la série cyclique et l'accélération s'accentue encore pour les aldéhydes cycliques non-saturées. Alors que la proportion d'aldéhyde entrée en réaction après une heure n'est que de 3,8 % pour l'aldéhyde benzoïque, elle est de 38 % pour l'aldéhyde cinnamique. Il y a formation pour la première de triphénylethylène $C_6H_5-CH=C(C_6H_5)_2$ et pour la seconde de l' α,α,δ -triphénylbutadiène $C_6H_5-CH=CH-CH=C(C_6H_5)_2$.

Cette tendance plus ou moins prononcée des aldéhydes à engendrer des combinaisons d'addition est attribuée par Staudinger au degré variable de « non-saturation » du groupement CO.

b) *Aldéhydes à fonction complexe.* — La vitesse d'addition au diphenylcétène s'accroît, pour la benzaldéhyde, par le fait d'une substitution par l'un des groupements CH^3O^- , CH^3- , Cl^- , CH^3-COO^- , $(CH^3)_2N^-$, et cela, de façon particulièrement marquée pour CH^3O^- et $(CH^3)_2N^-$, comme le montre le tableau suivant qui indique les proportions d'aldéhyde transformée en une heure :

Aldéhyde benzoïque	3,8 %
— p.-méthoxybenzoïque.....	17,8
— p.-diméthylaminobenzoïque.....	53,
— p.-acétoxybenzoïque.....	5,7

Selon la manière de voir de Staudinger, les deux groupements $\text{CH}^3\text{O}-$ et $(\text{CH}^3)^2\text{N}-$ exercent donc une action marquée sur la non-saturation du groupement carbonylé, et en tenant compte de l'influence qu'ils possèdent aussi sur la couleur ou le pouvoir colorant des substances organiques, Staudinger a été conduit à un rapprochement fort intéressant.

On admet aujourd'hui, avec O. N. Witt, que la couleur des combinaisons organiques est en relation avec l'existence dans leurs formules de constitution de groupements atomiques particuliers, les groupements *chromophores*; ces groupements n'exercent toute leur action que dans les substances riches en atomes de carbone, raison pour laquelle les corps colorés se rencontrent davantage parmi les combinaisons aromatiques. Si on arrive, par un procédé quelconque, à introduire un groupe chromophore dans la molécule d'un composé aromatique, on obtient un corps plus ou moins coloré que Witt appelle molécule *chromogène*. Celle-ci peut devenir matière colorante par l'introduction de substituants appropriés : les *auxochromes*. Les chromophores sont essentiellement des groupements non-saturés ; leur saturation par l'hydrogène les rend inactifs et par là même la molécule chromogène devient incolore. Précisément, le groupement CO est un chromophore et son pouvoir comme tel doit être, d'après Staudinger, en rapport avec son caractère de non-saturation. En sorte que, là où son effet est le plus marqué au point de vue de la couleur, là aussi est plus grande sa tendance à s'additionner au diphenylcétène ; en même temps, toute influence qui vient renforcer son action chromophore doit également renforcer ses propriétés d'addition.

En fait, les résultats déjà cités justifient cette hypothèse, puisque la vitesse d'addition au diphenylcétène se trouve augmentée par les deux restes $-\text{OCH}^3$ et $-\text{N}(\text{CH}^3)^2$ qui sont des auxochromes et dont le dernier, en cette qualité, est le plus actif.

En outre, pour une matière colorante, l'introduction d'un reste acide dans un groupement auxochrome détruit ou amoindrit son action et Kauffmann considère un tel reste comme un *antiauxochrome*. Or, on voit, d'après les exemples cités, que la vitesse d'addition au cétène diminue dans une forte proportion par le fait du remplacement du groupe CH^3O par $\text{CH}^3\text{-COO-}$; une action qui diminue le pouvoir chromophore du CO diminue donc en même temps sa non-saturation.

On trouve encore, pour les composés aromatiques, qu'un auxo

chrome agit sur un chromophore de façon variable suivant les positions relatives occupées par eux sur le noyau benzénique; or, pour un dérivé bisubstitué du benzène dont les deux groupements substituants sont différents, leur influence réciproque est en général la plus forte chez les dérivés bisubstitués ortho et la plus faible chez les dérivés méta. Si on compare entre elles les vitesses d'addition du diphenylcétène aux trois aldéhydes méthoxybenzoïques, on observe des résultats de cet ordre : le dérivé ortho est plus réactif que le dérivé para et le dérivé méta diffère peu de l'aldéhyde benzoïque elle-même à ce point de vue.

c) *Cétones cycliques à chaîne latérale saturée.* — L'acétophénone agit sur le diphenylcétène comme les aldéhydes formique et acétique, c'est-à-dire en le polymérisant. Ses dérivés de substitution, ainsi que la dibenzylcétone ne s'y additionnent qu'avec une faible vitesse. Celle-ci augmente quand on passe de l'acétophénone à son dérivé trichloré $\text{Cl}^3\text{C}-\text{CO}-\text{C}^6\text{H}^5$ ou à ses produits de substitution sur le noyau par les auxochromes $\text{CH}^3\text{O}-$ ou $(\text{CH}^3)^2\text{N}-$.

L'addition est faible pour des cétones à fonction mixte telles que les benzoylacétates de méthyle et d'éthyle; par contre, elle se produit dans une forte proportion pour le nitrile benzoylformique $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CO}-\text{CN}$ qui conduit ainsi au nitrile triphénylacrylique $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{C}=\text{C}(\text{C}^6\text{H}^5)-\text{CN}$.

Pour la benzophénone et pour ses dérivés, l'addition est plus rapide que pour les cétones du groupe de l'acétophénone. Le remplacement du CH^3 par un C^6H^5 produit un effet analogue à celui que l'on observe déjà en comparant la réactivité de l'aldéhyde acétique à celle de l'aldéhyde benzoïque. Il y a production du téraphényléthylène $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{C}=\text{C}(\text{C}^6\text{H}^5)^2$ et de ses dérivés.

Ici encore, la substitution par $\text{Cl}-$, CH^3- modifie peu la vitesse de réaction, la substitution par $\text{CH}^3\text{O}-$ et $(\text{CH}^3)^2\text{N}-$ se fait énergiquement sentir; les quantités transformées en une heure sont :

Pour la benzophénone.....	4.4 %
— méthoxybenzophénone.....	4.4
— diméthylaminobenzophénone	37.8

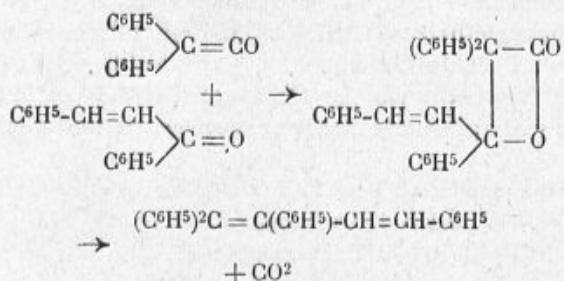
L'existence simultanée de deux noyaux benzéniques a permis de noter l'influence d'une, puis de deux substitutions auxochromes situées sur l'un et l'autre noyau: deux auxochromes agissent plus fortement qu'un seul, ainsi qu'il résulte de la comparaison des dérivés diméthoxylé et bis-diméthylaminé aux

dérivés monosubstitués correspondants ; il ne semble cependant pas y avoir additivité.

d) *Cétones non saturées*. — La vitesse d'addition du diphenylcétène aux cétones acétyléniques est très faible : on a examiné le cas du méthoxybenzoylphénylacétylène $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-CO-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$. Les résultats les plus nombreux et les plus nets ont été obtenus au départ des cétones appartenant aux deux groupes des alcoylstyrylcétones $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CO-R}$ et de la distyrylcétone [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2\text{CO}$].

La réactivité du carbonyle vis-à-vis du diphenylcétène augmente, comme nous l'avons indiqué, quand on passe de l'aldéhyde benzoïque à l'aldébyde cinnamique. Dans le cas des cétones, cette influence de la liaison éthyénique apparaît déjà pour l'éthylidène-acétophénone $\text{CH}^3\text{-CH=CH-CO-C}_6\text{H}_5$ et pour le dérivé trichloroéthylidénique correspondant $\text{Cl}^3\text{C-CH=CH-CO-C}_6\text{H}_5$ mais elle est beaucoup plus prononcée chez les composés benzylidéniques.

Les cétones monoéthyléniques de ce dernier groupe, la benzylidène-acétophénone et ses dérivés de substitution, offrent l'exemple d'un processus anormal d'addition au diphenylcétène. Ainsi, si l'on oppose ce cétène à la benzylidène-acétophénone, on observe la formation d'un hydrocarbure éthylénique, le téraphényl-1.1.2.4-butadiène; celui-ci constitue le produit normal résultant de la décomposition d'une β -lactone, la cétone n'intervenant que par sa double liaison C=O:



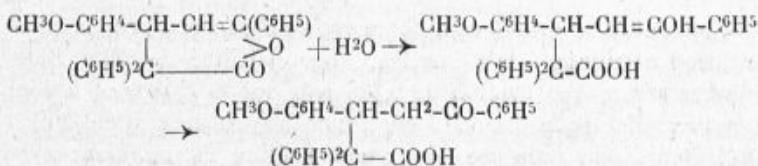
mais, en même temps, il y a formation d'une δ -lactoné, ce que Staudinger explique en admettant qu'il y a alors addition en 1-4 du complexe $\text{CH}=\text{CH}-\text{C=O}$ de la cétone non-saturée étant con-

sidéré comme un système conjugué de deux doubles liaisons :



La formation de δ -lactones a été observée pour la benzylidène-acétophénone elle-même et pour ses dérivés *p*-méthoxylé et *p*-diméthylaminé. La constitution que leur attribue Staudinger se trouve justifiée par l'ensemble de leurs propriétés (1).

La saponification de ces δ -lactones par la potasse en solution dans l'alcool éthylique, les transforme en acides δ -cétoniques : cette réaction suppose la production transitoire de l'acide à fonction alcool éthylénique qui correspond à la lactone et qui, étant instable, s'isomérise en dérivé cétonique. En prenant comme exemple la δ -lactone qui provient de l'addition du diphenylcétène à la *p*-méthoxybenzylidène-acétophénone, cette transformation peut être représentée de la façon suivante :



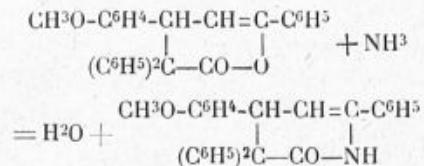
Lorsque la saponification est effectuée en solution méthylique, elle conduit directement à l'éther méthylique de l'acide cétonique. Cet éther se comporte vis-à-vis du brome comme un corps saturé, contrairement à la lactone qui peut fixer une molécule de ce métalloïde ; il n'est pas hydroxylé car il ne réagit pas sur l'isocyanate de phényle, et sa fonction cétonique est mise en évidence par la production d'une oxime et d'une phénylhydrazone.

L'acide δ -cétonique repasse à la forme de δ -lactone quand on le chauffe en solution éthérée avec le chlorure de thionyle. Sous l'action de la chaleur à 250°, il se scinde en méthoxybenzylidène-acétophénone et en acide diphenylacétique :

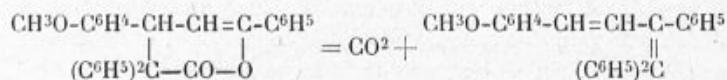


(1) H. STAUDINGER et R. ENDLE, *Lieb. Ann.*, t. 401, p. 263 ; 1913.

La δ -lactone, traitée par l'ammoniaque en solution méthyllique, donne naissance à un δ -lactame :



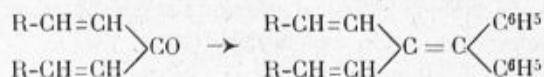
La décomposition que ces δ -lactones subissent sous l'influence de la chaleur fournit, chose curieuse, les mêmes produits que la décomposition des β -lactones formées simultanément. Dans le cas déjà mentionné, la δ -lactone méthoxylée se dissocie lentement à sa température de fusion (180°) avec production d'anhydride carbonique et de méthoxytétraphénylbutadiène :



Ce résultat se trouve complètement en désaccord avec la constitution attribuée à la δ -lactone. Pour concilier ces faits, Staudinger admet que l'action de la chaleur sur la δ -lactone a pour premier effet de la dissocier en cétone non-saturée et en diphenylcétène, puis, que ces deux composés se recombinant avec production d'une β -lactone, celle-ci se décompose suivant le mode normal.

En fait, l'hypothèse de la scission de la δ -lactone avec mise en liberté du diphenylcétène semble justifiée par la production d'anilide diphenylacétique que l'on observe quand on chauffe cette δ -lactone avec l'aniline à 220-230°.

Les cétones biéthyléniques, en réagissant sur le diphenylcétène, conduisent à des hydrocarbures caractérisés par trois doubles liaisons conjuguées :



La substance-mère de ces carbures est le diphenylméthylène-pentadiène $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)^2$. Leur constitution les rapproche des carbures cycliques du groupe du *fulvène*, nom donné

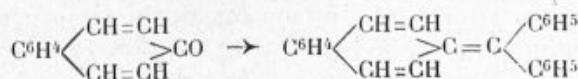
par Thiele (1) au plus simple d'entre eux, le méthylène-cyclopentadiène $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$. Ces carbures possèdent, en relation avec leurs doubles liaisons multiples, quelques propriétés spéciales : ils sont, en général, fortement colorés et susceptibles de s'oxyder spontanément en donnant naissance à des peroxydes qui résultent de l'addition de quatre atomes d'oxygène à une molécule de carbure.

Les carbures préparés par Staudinger sont également autoxydables, mais beaucoup moins énergiquement que les fulvènes ; ils sont de plus colorés.

La mesure de la vitesse d'addition des cétones biéthyléniques, au diphenylcétène a montré qu'elles sont éminemment réactives ; pour la dibenzylidène-acétone ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2\text{CO}$, par exemple, la proportion transformée en une heure est de 69 0/0; cette réactivité dépend à la fois de la présence des liaisons éthyléniques et de la nature des groupements phénylés, car la phoronate $[(\text{CH}_3)_2\text{C=CH}_2\text{CO}]_2$ réagit dix fois moins vite.

Ici encore, il faut remarquer, avec Staudinger, le parallélisme entre l'influence des liaisons éthyléniques multiples sur la non-saturation du carbonyle et sur la couleur. Les substances à deux doubles liaisons conjuguées sont plus colorées que les substances monoéthyléniques et les substances à trois doubles liaisons le sont encore davantage. De plus, les cétones qui entrent le plus facilement en combinaison avec le diphenylcétène, sont celles qui ont le plus d'aptitude à la production de phénomènes d'halochromie et à la formation de sels d'oxonium.

Les cétones biéthyléniques cycliques réagissent également sur le diphenylcétène. La benzocycloheptadiène-one de Thiele et Weitz (2) se transforme ainsi en benzhydrylidène-benzocycloheptadiène :



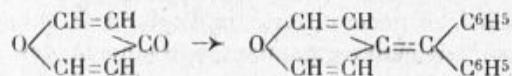
Il en est de même pour ses dérivés diméthylé et diphenylé.

Il en est de même encore lorsque le groupement CO, compris

(1) J. THIELE, *D. ch. G.*, t. 33, p. 667 ; 1900.

(2) J. THIELE et E. WEITZ, *Lieb. Ann.*, t. 377, p. 7 ; 1910.

entre les deux liaisons éthyléniques, fait partie d'une chaîne fermée hétérocyclique. La pyrone conduit à l'oxyde de γ -benzhydrylidène-pentaméthylène



Son dérivé diméthylé se comporte de la même manière. Mais ces cétones sont peu réactives, ce que Staudinger rapporte à la nature hétérocyclique de la chaîne. Stobbe (1) avait déjà montré que les composés hétérocycliques sont en général faiblement colorés.

Chose curieuse, la présence de substituants auxochromes ne semble pas renforcer la non-saturation du CO chez les cétones biéthyléniques; on observe au contraire une diminution de la proportion d'anhydride carbonique dégagée dans la première heure :

Dibenzylidène-acétone.....	69. %
Di- (p.-chlorobenzylidène) acétone.....	63.6
Di- (p.-méthoxybenzylidène) acétone.....	56.
Di- (p.-diméthylaminobenzylidène) acétone ..	35.4

et l'auxochrome le plus fort possède la plus forte action retardatrice. Mais, en réalité, cette diminution a pour cause l'allure anormale de la réaction qui conduit aux deux résultats possibles : formation de β -lactone et de δ -lactone.

e) *Dérivés de la fonction acide.* — Les combinaisons de ce groupe dont Staudinger a étudié la manière d'être vis-à-vis du diphenylcétène sont des éthers-sels et des amides. Cette étude n'a conduit à l'isolement d'aucune combinaison nouvelle, mais elle a fourni quelques résultats d'ordre quantitatif concernant la réactivité du CO. Les éthers examinés étaient des éthers méthyliques et les amides, des diméthylamides, c'est-à-dire que chromogène et chromophore se trouvaient rapprochés en liaison directe dans les groupements $-\text{CO.OCH}_3$ et $-\text{CO.N}(\text{CH}_3)_2$, contrairement aux cas précédemment envisagés où leur liaison se trouvait réalisée par l'intermédiaire de noyaux benzéniques. En

(1) STOBBE, *Lieb. Ann.*, t. 349, p. 343 ; 1906.

corrélation avec cette disposition des radicaux, on constate immédiatement un abaissement considérable de la réactivité du CO. Voici les proportions de gaz carbonique dégagée au cours de la première heure de réaction :

$[(CH^3)_2N-C^6H^4]^2$	CO....	49.6 %	$(CH^3O-C^6H^4)^2$	CO....	6.6 %
$(CH^3)_2N-C^6H^4$	CO....	42.2	$CH^3O-C^6H^4$	CO....	1.1
$(CH^3)_2N$	CO....	3.4	CH^3O	CO....	0.4

Ces résultats se trouvent d'accord avec le fait que, par l'union directe de chromophore à auxochrome, la couleur s'atténue ou disparaît par suite d'un phénomène auxquel Kauffmann donne le nom d'*inversion du chromophore*.

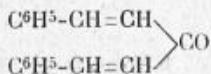
B. — Cas des composés dicarbonylés.

Parmi ceux-ci, les seuls qui aient été l'objet d'une étude approfondie sont les quinones.

En prenant pour type de ces combinaisons la quinone ordinaire $C^6H^4O^2$, elles se rattachent à l'une ou à l'autre des formules de constitution suivantes :



La première, proposée par Greebe, rapproche les quinones des peroxydes, la seconde, due à Fittig, en fait des combinaisons dicétoniques dérivées d'un paradihydrobenzène et établit une relation étroite entre les quinones et les cétones des groupes de la dibenzylidène-acétone :



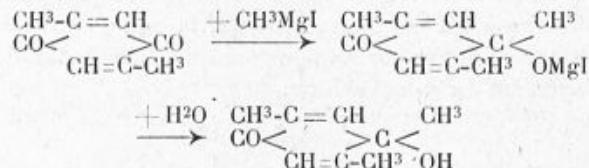
et de la pyrone ; c'est cette analogie de constitution qui a conduit Staudinger à examiner l'action des cétones sur les quinones.

Il a constaté que ces dernières pouvaient fournir des combi-

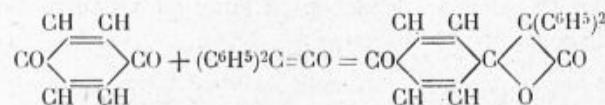
naisons d'addition avec le diméthylcétène (1), le méthylphénylecétène (2), le diphenylcétène (3) et le diphenylène-cétène (4). Ces combinaisons sont, comme nous l'avons indiqué déjà, des β -lactones stables, l'addition portant sur le CO quinonique.

C'est là un fait d'assez grande importance théorique, car les quinones ne réagissent sous la forme cétonique que dans quelques cas : elles se comportent ainsi vis-à-vis des dérivés organomagnésiens en donnant naissance aux *quinols* ou alcools dérivés des quinones regardées comme dicétones.

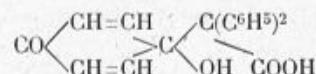
La p-xyloquinone, par exemple, fournit avec l'iode de méthylmagnésium un produit d'addition que l'eau décompose avec formation du *triméthyl-2.4.5-quinol* (5) :



C'est, d'ailleurs, suivant un mécanisme analogue que s'effectue la formation d'une β -lactone : à partir du diphenylcétène et de la quinone, on aura :



La β -lactone formée dérive de l'oxyacide suivant :



lequel résulte d'une substitution diphenylée et carboxylée portant sur le groupement CH_3 du méthylquinol : c'est le diphenylcarboxyméthylquinol.

(1) H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 39, p. 968; 1906; t. 40, p. 1149; 1907.

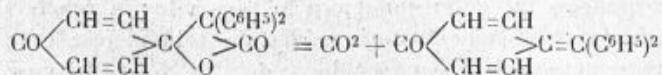
(2) H. STAUDINGER et L. Ruzicka, *Lieb. Ann.*, t. 380, p. 278; 1911.

(3) H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 40, p. 1145; 1907; *Lieb. Ann.*, t. 356, p. 51; 1907.

(4) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 39, p. 3062; 1906.

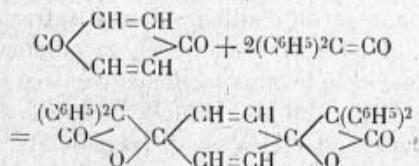
(5) BAMBERGER et BLANGEY *D. ch. G.*, t. 36, p. 1627; 1903.

Les β -lactones ainsi formées se décomposent, sous l'action de la chaleur en anhydride carbonique et en un carbure éthylénique :

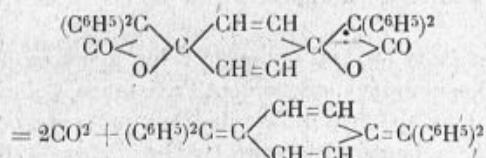


Les carbures diphénylés qu'on obtient à partir des produits d'addition du diphénylcétène aux quinones sont des carbures *quinoïdiques* et se rattachent à la *p-méthylène-quinone* $\text{CO} \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ < \end{array} \text{C}=\text{CH}^2$ qui a reçu aussi le nom de *quinométhane*. Cette substance elle-même n'a pas pu être isolée, mais ses dérivés diphénylés sont stables et susceptibles, d'ailleurs, d'être obtenus par d'autres procédés.

Certaines quinones, plus particulièrement réactives, peuvent réagir encore par leur deuxième fonction carbonylée et conduire à des β -dilactones.



Mais ces nouveaux produits d'addition sont, contrairement aux monolactones, beaucoup trop instables pour pouvoir être mis en évidence ; aussitôt formés, ils se décomposent suivant le même mode que les β -lactones, en donnant des carbures diquinoïdiques :



a) *Monolactones dérivées des quinones*. — L'étude la plus complète, effectuée par Staudinger, a porté d'une part sur le diphénylcétène et d'autre part sur des quinones de constitution variée : quinone ordinaire, et ses dérivés monochloré, méta- et paradichloré, métadibromé, trichloré, tétrachloré, toluquinone, xyloquinone, naphtoquinone, anthraquinone. Il a constaté que

comme pour les combinaisons carbonylées ordinaires, les groupements substituants interviennent, par leur nature et par leur nombre pour modifier le sens et la vitesse de la réaction.

La quinone est celle qui réagit le plus vite ; la réaction se ralentit pour son homologue immédiat la toluquinone et plus encore pour son dérivé monochloré ; de plus, le voisinage d'un substituant diminue la réactivité d'un carbone, car la transformation porte sur celui qui est compris entre deux groupements $-\text{CH}=$.

Si le nombre des substituants augmente, la vitesse de la transformation s'affaiblit encore : il en est ainsi lorsqu'on passe des dérivés monosubstitués de la quinone à ses dérivés disubstitués, xyloquinone et p-dichloroquinone, et de ces derniers à la trichloroquinone. Dans ce dernier cas, l'addition porte sur le $-\text{CO}-$ voisin du $-\text{CH}=$ resté libre et s'il n'y a plus d'hydrogène substituable, comme chez la tétrachloroquinone ou chloranile, il n'y a plus du tout d'addition au cétène.

L'influence exercée sur la réactivité des quinones par le degré de leur substitution apparaît d'ailleurs dans d'autres circonstances. C'est ainsi que, d'après Kehrmann (1), la quinone ordinaire est celle qui se transforme le plus facilement en oxime, la transformation devient de plus en plus difficile pour une substitution de plus en plus avancée et elle cesse d'être possible quand il n'y a plus d'hydrogène substituable. Kehrmann rapporte cet effet à un empêchement stérique provoqué par les substituants.

Il en est de même pour la formation des quinhydrônes qui cesse d'avoir lieu quand il y a substitution chlorée de la quinone. M. Richter (2), qui considère les quinhydrônes comme des dérivés de l'oxonium, admet que l'introduction d'un substituant négatif détermine un affaiblissement de la basicité de l'oxygène.

Stewart et Baly (3), qui ont étudié les spectres d'absorption fournis par les quinones, envisagent l'existence, pour ces combinaisons, de deux spectres différents, l'un qui correspondrait à la structure dite « benzénoidé » de Gröbe, l'autre à la structure dite « quinoidique » de Fittig. Chez la quinone ordinaire, un état d'équilibre existerait entre les deux formes, pendant que chez ses dérivés tri- et tétrachloré, la forme peroxydique semblerait pré-

(1) KEHRMANN, *Journ. f. prakt. chem.*, (2), t. 40, p. 257; 1889; *D. ch. G.*, t. 21, p. 3315; 1888.

(2) M. RICHTER, *D. ch. G.*, t. 43, p. 3603; 1910.

(3) STEWART et BALY, *Chem. Soc.*, t. 89, p. 507 et 618; 1906.

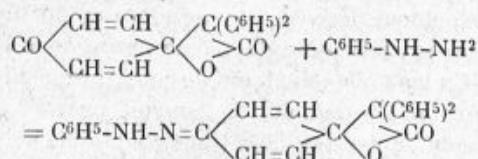
dominer. Suivant cette manière de voir, il faudrait rapporter à l'absence de carbonyle ou à son établissement lent l'inertie plus ou moins grande de ces combinaisons vis-à-vis du diphénylcétène.

Enfin, pour Staudinger, le facteur important est pour les quinones, comme pour les combinaisons carbonylées, l'état plus ou moins prononcé de non-saturation du carbonyle, état qui s'atténue quand on passe de la quinone à ses produits de substitution.

Propriétés et constitution des monolactones.

1^o *Action de la chaleur.* — Les β -lactones obtenues au moyen du diphénylcétène se décomposent déjà à une température inférieure à leur point de fusion ; il y a alors, comme nous l'avons dit, formation de diphénylquinométhanès. C'est la comparaison des produits obtenus à partir des différentes quinones avec ceux qu'on peut obtenir par une autre voie qui a permis à Staudinger de fixer la constitution des β -lactones et par suite les règles suivant lesquelles l'addition s'effectue.

2^o *Action de la phénylhydrazine.* — En tant que cétones, les β -lactones réagissent sur la phénylhydrazine avec formation d'hydrazone :



Ces hydrazone, contrairement à celles des quinols (1) ne s'isomérisent pas en dérivés azoïques. La chaleur les décompose avec mise en liberté d'anhydride carbonique.

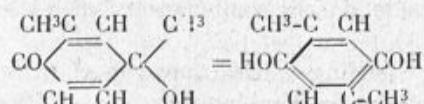
3^o *Isomérisation des β -lactones.* — Bamberger (2) a indiqué que les quinols et leurs éthers-oxydes s'isomérisent de façon caractéristique sous l'influence de certains réactifs.

L'acide sulfurique transforme les quinols en alcoylhydro-

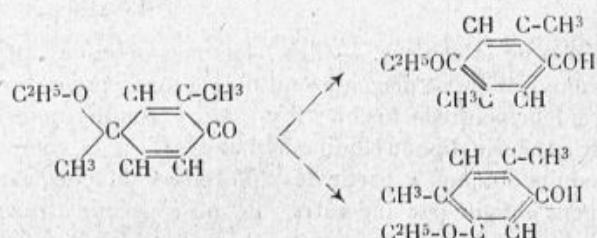
(1) BAMBERGER, *D. ch. G.*, t. 35, p. 1426; 1902.

(2) BAMBERGER, *D. ch. G.*, t. 40, p. 1898; 1907.

quinones : le diméthyl-2,4-quinol conduit ainsi à la p-xylohydroquinone :

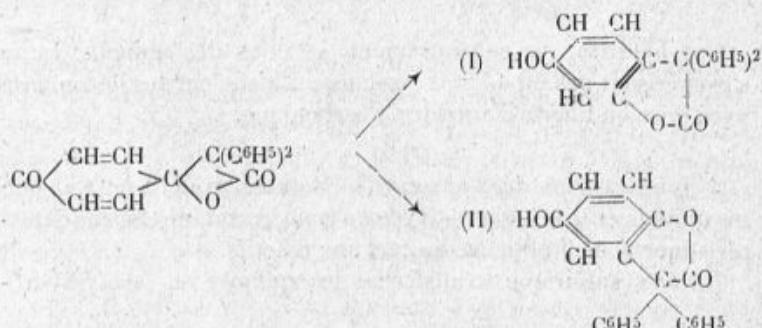


Le même réactif, en solution alcoolique, fait subir aux éthers-oxydes une double isomérisation en deux monoéthers-oxydes dérivés l'un d'une hydroquinone, l'autre d'une résorcine :



Pour l'exemple cité de l'éther-oxyde éthylique du diméthylquinol, il y aurait, dans sa transformation en éther-oxyde de la p-xylohydroquinone, déplacement du groupe CH^3 et dans sa transformation en éther de la diméthylrésorcine, déplacement du groupe OC_2H_5 .

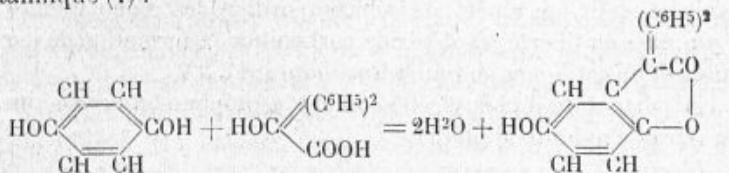
Les monolactones dérivées des quinones et du diphenylcétène subissent une isomérisation du même genre sous l'influence de la lumière. En vertu de l'analogie de constitution qui existe entre ces β -lactones et les quinols, on pouvait prévoir pour les premières l'une ou l'autre des deux transformations suivantes :



c'est-à-dire que pour la β -lactone provenant de l'addition de la

quinone au diphenylcétène, il pourrait y avoir production d'une γ -lactone dérivée soit de l'acide dioxy-2.4-triphénylacétique (formule I), soit de l'acide dioxy-2.5-triphénylacétique (formule II).

En fait, c'est le second cas qui s'est trouvé réalisé : la lactone, résultant de l'isomérisation, a pu être complètement identifiée avec le produit qu'on obtient synthétiquement en condensant l'acide benzilique avec l'hydroquinone en présence du chlorure stannique (1) :

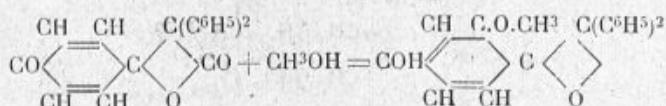


4^e *Produits d'addition des β -lactones.* — Les β -lactones, traitées par l'acide sulfurique en solution méthylique, fournissent des produits d'addition avec l'alcool méthylique. Au départ de la lactone provenant de l'addition du diphenylcétène à la quinone, on obtient ainsi une combinaison C²¹H¹⁸O⁴ résultant de l'addition molécule à molécule de la lactone et de l'alcool.

L'acide acétique par simple ébullition avec la β -lactone fournit un produit d'addition analogue.

Ces produits sont plus stables vis-à-vis de la chaleur que les β -lactones d'où ils dérivent ; ils sont solubles dans les alcalis vis-à-vis desquels ils restent pendant quelque temps inaltérés ; une action prolongée les décompose, le premier en hydroquinone et éther-oxyde méthylique de l'acide benzilique, le deuxième en hydroquinone, acide acétique et acide benzilique.

Leur constitution n'est pas encore établie avec certitude : Staudinger admet que leur formation correspond à une transformation des β -lactones en composés dihydrobenzéniques :

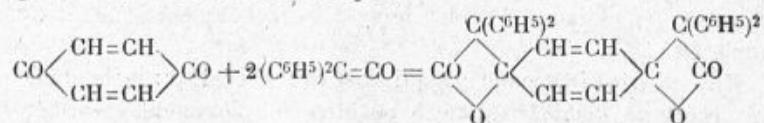


la présence d'un oxhydryle phénolique rendrait compte de leur solubilité dans les alcalis.

b) *β -Dilactones dérivées des quinones.* — Nous avons déjà mentionné leur formation transitoire dans la réaction de deux

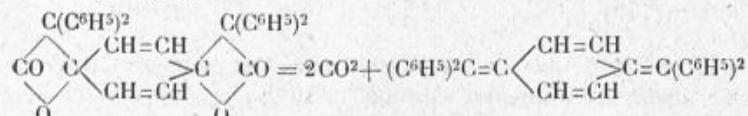
(1) BISTRZYCKI et NOWAKOWSKI, *D. ch. G.*, t. 34, p. 3069: 1901.

molécules de diphenylcétène sur une molécule de quinone. L'équation suivante en rend compte :



Leur instabilité ne permet pas de les saisir. Dans les conditions mêmes où elles se produisent, elles se détruisent suivant le mécanisme, deux fois répété, de la décomposition des monolactones ; il y a mise en liberté d'anhydride carbonique et formation de *carbures diquinoidiques ou quinodiméthanes* (1).

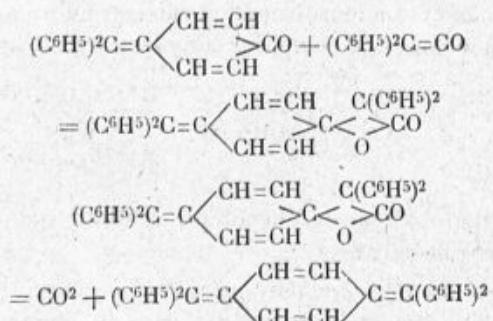
En partant du diphenylcétène et de la quinone on arrive ainsi au téraphénylquinodiméthane :



La facilité d'entrée en réaction des quinones dépend, ici encore, de leur degré de substitution, les moins substituées étant les plus réactives. Une substitution par Cl exerce une action empêchante plus marquée qu'une substitution par CH³.

Les téraphénylquinodiméthanes résultent encore de l'action du diphenylcétène sur les quinométhanes ; ils se forment aussi quand on chauffe les mono-β-lactones en solution dans un liquide à point d'ébullition élevé ou à sec à une température voisine de leur point de fusion.

Dans le premier cas, le quinométhane donne vraisemblablement, au premier moment, une monolactone dont la décomposition engendre le quinodiméthane :



(1) THIELE et BALHORN, *D. ch. G.*, t. 37, p. 1463 ; 1904.

Dans le second cas, il est vraisemblable, comme l'admet Staudinger, que la mono- β -lactone, en même temps qu'elle se transforme en quinométhane avec mise en liberté d'anhydride carbonique, se dissocie en quinone et en diphénylcétène et que ce dernier s'unit à la monolactone non modifiée pour la transformer en β -dilactone, puis en quinodiméthane.

§ 2. — Addition à la double liaison C=N.

Les composés azotés présentant la double liaison C=N qui sont capables de donner des produits d'addition avec les dialcoylcétènes sont les imines dérivées d'aldéhydes ou de cétones (bases de Schiff) et les bases cycliques (pyridine, quinoléine, etc.).

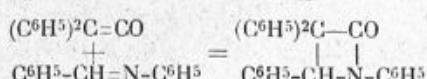
Staudinger (1) a constaté que, même après un contact prolongé, le diphénylcétène ne s'additionne pas à la liaison C=N des combinaisons suivantes : isocyanate et isosulfocyanate de phényle, carbodiphénylimide, phénylbenzylhydrazone de l'aldéhyde benzoïque, certains éthers d'oximes tels que la benzylacétoxime et l'éthyl- α -benzaldoxime, chlorure d'imide $C^6H^5-CCl=N-C^6H^5$.

Nous étudierons successivement l'addition aux bases de Schiff, puis l'addition aux bases hétérocycliques.

A. — Addition des cétènes aux imines.

Imines et cétènes s'additionnent molécule à molécule, suivant un mécanisme analogue à celui de la formation des β -lactones à partir des combinaisons carbonylées, en donnant naissance à des β -lactames.

Ainsi, le diphénylcétène et la benzylidène-aniline conduisent au β -lactame ou anhydride interne de l'acide α,α,β -triphenyl- β -anilinopropionique :



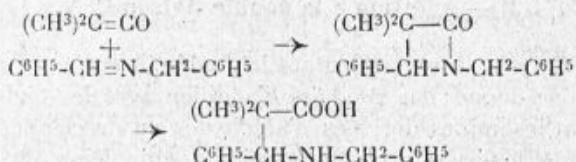
Les imines dérivées des amines acycliques peuvent, outre le β -lactame, engendrer des dérivés pipéridiques.

a) *Addition des cétènes aux imines dérivées d'amines acycliques.* — Staudinger a surtout étudié l'addition du diméthylcétène

(1) H. STAUDINGER, *Lieb. Ann.*, t. 356, p. 60 ; 1907.

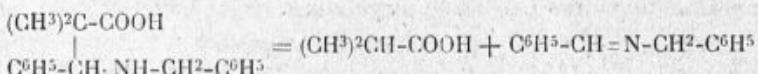
à la benzylidène-méthylamine $C_6H_5-CH=N-CH_3$ et à la benzylidène-benzylamine $C_6H_5-CH=N-CH_2-C_6H_5$ (1). La seconde fournit trois composés distincts, un β -lactame et deux produits isomériques résultant de l'addition de deux molécules du cétène à une molécule de l'imine.

Le β -lactame, en qualité d'amide, se décyclise par hydratation avec retour à l'aminoacide correspondant

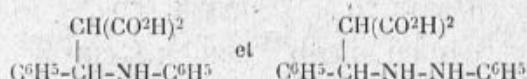


l'acide β -benzylamino- β -phénylpivalique ; cet amino-acide, inversément, s'anhydrise quand on le traite par le chlorure d'acétyle ou par l'anhydride isobutyrique.

Cet acide, chauffé au-dessus de son point de fusion, subit une véritable dissociation en acide isobutyrique et en benzylidène-benzylamine :



Ce mode de scission de la molécule est caractéristique pour certains β -amino-acides substitués à l'azote ; il en est ainsi, par exemple, pour les acides que R. Blank (2), puis Goldstein (3) avaient préparés en utilisant une réaction indiquée par Anschütz (4) ; l'éther benzylidène-malonique donne par addition à l'aniline et à la phénylhydrazine les éthers des deux acides suivants que leur constitution rapproche de l'acide β -benzylamino- β -phénylpivalique :



Si l'analogie des propriétés existe corrélativement à celle des

(1) H. STAUDINGER, H. W. KLEVER et P. KOBER, *Lieb. Ann.*, t. 374,

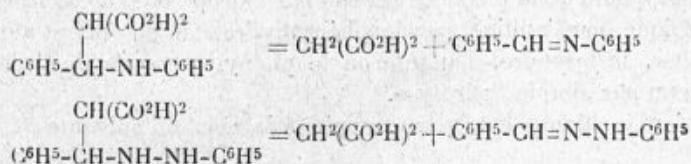
p. 1; 1910.

(2) R. BLANK, *D. ch. G.*, t. 28, p. 145; 1895.

(3) B. GOLDSTEIN, *D. ch. G.*, t. 28, p. 1450; 1895.

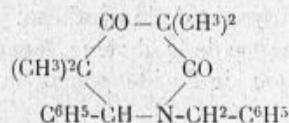
(4) ANSCHÜTZ, *Lieb. Ann.*, t. 239, p. 150; 1887.

constitutions, ces acides doivent, dans des conditions convenables, se dédoubler, le premier en acide malonique et benzylidène-aniline, le deuxième en acide malonique et phénylhydrazone de l'aldéhyde benzoïque :

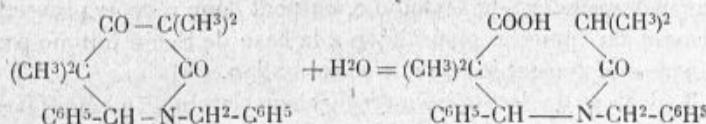


En fait, on observe que l'éther de l'acide phénylhydraziné, par fusion ou par chauffage de sa solution alcoolique, se scinde en éther malonique et en phénylhydrazone de l'aldéhyde benzoïque ; sa saponification conduit au même dédoublement.

Quant aux deux combinaisons formées en même temps que le β -lactame, l'une qu'on obtient avec un rendement de 80 à 85 %, répondrait, d'après Staudinger, à la formule de constitution suivante :



Ce serait donc un dérivé dicétopipéridique. Sa formation s'expliquerait par un mécanisme d'addition comparable à celui qui conduit au β -lactame, mais s'effectuant aux dépens de deux molécules du cétène déjà associées l'une avec l'autre pour réaliser un enchaînement $>\text{C}-\text{CO}-\text{C}-\text{CO}$ analogue à celui qui se trouve chez les dicéttones dérivées du cyclobutane. D'ailleurs, bien que ce composé pipéridique ne donne pas les réactions ordinaires des combinaisons carbonylées, on y retrouve quelques-uns des caractères de dédoublement spéciaux à ces dicéttones. Les acides et les alcalis dilués l'hydratent avec rupture de la chaîne cyclique :

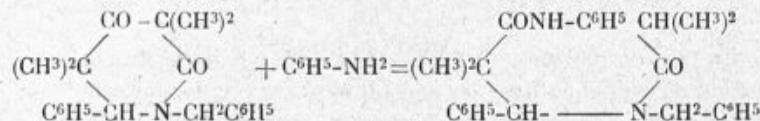


L'acide ainsi obtenu est l'amide isobutyrique dérivée de l'acide

β -benzylamino- β -phénylpivalique, il possède tous les caractères des acides vrais : il peut être éthérifié par les alcools en présence d'acide sulfurique et transformé en anilide.

Comme pour les cyclobutane-diones, la décyclisation peut être réalisée hors de la présence de l'eau par l'alcool, par l'acide bromhydrique, par l'aniline, par la phénylhydrazine, on obtient alors l'éther, le bromure, l'anilide ou le phénylhydrazide de l'acide obtenu par simple hydrolyse.

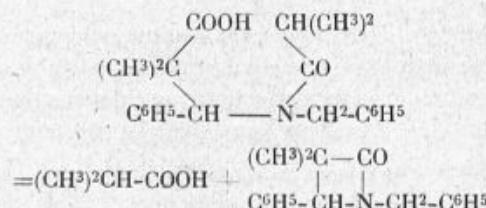
L'aniline donne lieu, par exemple, à la réaction suivante :



anologue à la transformation de la cyclobutane-dione en acétyl-acétanilide (voir p.46).

Quant à la constitution attribuée à l'acide libre par Staudinger et sur laquelle est fondée celle même du dérivé pipéridique, elle se trouve d'accord avec les résultats de la décomposition par la chaleur, de l'hydrolyse et de la synthèse.

L'acide, sous l'influence de la chaleur, fournit de l'acide isobutyrique et le β -lactame de l'acide β -benzylamino- β -phénylpivalique :

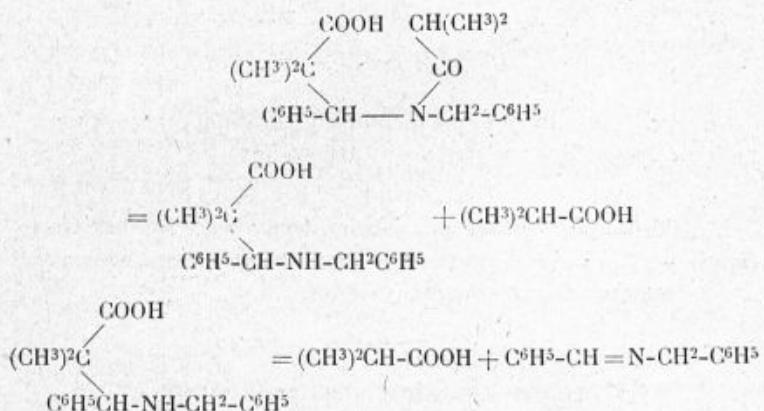


La formation du β -lactame est due à une véritable saponification interne et ne peut avoir lieu que si la fonction acide est libre, car ni l'éther, ni l'anilide ne donnent lieu à cette transformation.

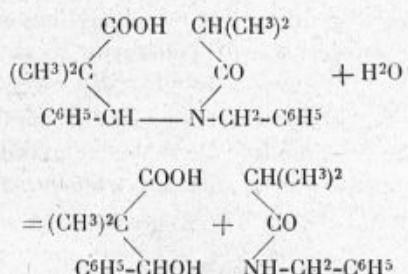
Le β -lactame pouvant lui-même se dissocier en acide isobutyrique et benzylidène-benzylamine, on peut donc revenir progressivement du composé pipéridique à la base de Schiff initiale par une voie exactement inverse de sa formation.

L'hydrolyse de l'acide isobutyryl- β -benzylamino- β -phénylpivalique au moyen de l'acide chlorhydrique concentré, s'effectue suivant deux modes :

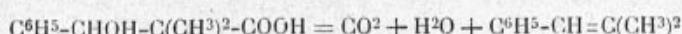
4° Il y a saponification de la fonction amide avec séparation d'acide isobutyrique et production de l'acide β -benzylamino- β -phénylpivalique qui se décompose lui-même en acide isobutyrique et benzylidène-benzylamine :



2° L'acide se dédouble en isobutyrylbenzylamide et acide β -oxy- β -phénylpivalique :



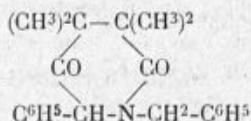
L'ac. β -oxy- β -phénylpivalique ne peut d'ailleurs pas être isolé en nature, car l'acide chlorhydrique le décompose avec production de diméthylstyrolène :



La synthèse de l'acide isobutyryl- β -benzylamino- β -phénylpivalique a été effectuée en chauffant avec l'anhydride isobutyrique l'acide benzylaminé.

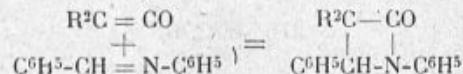
Enfin, pour le deuxième produit formé par entrée en jeu de

deux molécules du cétène pour une de la base, Staudinger considère la formule suivante comme la plus probable :



Ce serait donc encore une dicétone pipéridique, mais appartenant au groupe des composés γ -dicarbonylés.

b) *Addition des cétènes aux imines dérivées des amines phénoliques.* — Ces imines fournissent avec les cétènes exclusivement des β -lactames d'acides β -phénylaminés :



Cette propriété a été reconnue chez le diméthylcétène (1), chez le méthylphénylcétène (2), chez le diphenylène-cétène (3) et étudiée de façon particulière chez le diphenylcétène (4) qui fournit des combinaisons d'addition avec les phénylimines de l'aldéhyde benzoïque et de ses dérivés, de l'aldéhyde cinnamique et de la benzophénone.

La vitesse de l'addition dépend de la nature de l'aldéhyde et de la base engagées dans l'imine. Pour des solutions décinormales, Staudinger a constaté que la quantité transformée en une heure était :

Pour :	$\text{C}^6\text{H}^5 \text{---} \text{CH} = \text{N} \text{---} \text{C}^6\text{H}^5$	100. %
	$(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{C} = \text{N} \text{---} \text{C}^6\text{H}^5$	97.
	$\text{C}^6\text{H}^5 \text{---} \text{CH} = \text{N} \text{---} \text{C}^6\text{H}^5 \text{---} \text{NO}_2$	7.3

Une substitution par un auxochrome augmente la vitesse d'addition au diphenylcétène comme pour les combinaisons carbony-

(1) H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 40, p. 1149; 1907.

(2) H. STAUDINGER et L. RYZICKA, *Lieb. Ann.*, t. 380, p. 278; 1911.

(3) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 39, p. 3062; 1906.

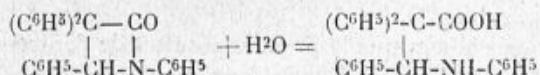
(4) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 40, p. 1145; 1907; *Lieb. Ann.*, t. 356, p. 51; 1907. — H. STAUDINGER et S. JELAGIN, *D. ch. G.*, t. 44, p. 365; 1911. — H. STAUDINGER et N. KON, *Lieb. Ann.*, t. 384, p. 38; 1911.

lées : la benzylidène-aniline réagit moins vite que ses deux dérivés diméthylaminés :

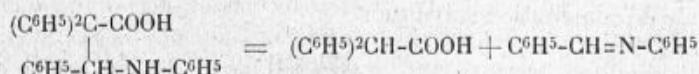


La réaction n'est pas catalysée par la pyridine ou la quinoléine, contrairement à ce qui se passe pour la réaction des cétènes sur les alcools.

Les β -lactames obtenus possèdent les mêmes propriétés que ceux qu'on obtient à partir des imines dérivées des amines acycliques. Les alcalis en solution alcoolique les transforment en amino-acides libres :



la chaleur dissocie, comme nous l'avons vu, ces amino-acides en imines et acide diphénylacétique dans le cas des produits d'addition obtenus au moyen du diphénylcétène :



ces lactames sont assez stables vis-à-vis de l'acide chlorhydrique, même à 150°, mais à 200°, ils sont dédoublés en aldéhyde, amine et acide diphénylacétique. Ils ne réagissent ni sur la phénylhydrazine, ni sur le pentachlorure de phosphore.

B. — Addition des cétènes aux bases cycliques.

Les bases cycliques (pyridine, quinoléine, etc.) transforment les cétènes monosubstitués en polynères ; elles se combinent à froid, en présence d'un solvant indifférent, aux cétènes disubstitués dans la proportion d'une molécule pour deux molécules de cétène ; Staudinger nomme *bases céténiques* les produits d'addition ainsi obtenus et les range d'après leurs propriétés essentielles en deux groupes : les *bases diméthylcéténiques* et les *bases diphénylcéténiques*.

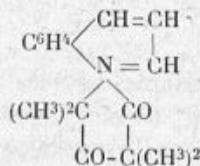
Au premier groupe appartiennent les produits d'addition des bases cycliques au diméthylcétène, au diéthylcétène, ainsi qu'au méthylphénylcétène. Ce sont des produits quelquefois liquides, le plus souvent solides et bien cristallisés, stables à sec ou en solu-

tion, ne se dissociant qu'aux températures supérieures à 250° en base cyclique et en cétène qui se polymérisé. La stabilité de ces bases fait, qu'en aucun cas, elles ne donnent directement les réactions des cétènes libres.

Le deuxième groupe comprend les bases dérivées du diphenylcétène et du diphenylène-cétène : ce sont des combinaisons incolores, solides, peu nettement cristallisées, se dissociant à leur point de fusion ou en solution ; elles présentent alors les réactions des cétènes libres. Elles sont spontanément oxydables.

a) *Bases diméthylcéténiques.* — Les mieux étudiées sont celles qui ont été obtenues en combinant le diméthylcétène aux bases suivantes : pyridine, collidine, quinoléine, quinaldine, *p*-toluquinoléine, acridine (1).

Staudinger admet que le premier résultat de l'entrée en jeu de deux molécules du cétène est la formation du chaïnon $-(CH^3)_2C-CO-C(CH^3)_2CO-$; et suivant sa première manière de voir, il y aurait eu soudure à l'atome d'azote d'une base cyclique, celui-ci, de trivalent, devenant pentavalent ; par suite, le produit d'addition de la quinoléine au diméthylcétène devait répondre à la formule de constitution suivante :

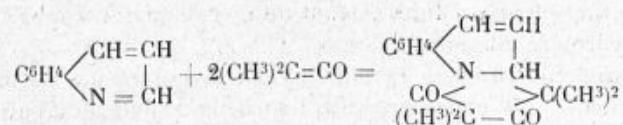


Mais, le fait que le diméthylcétène n'entre pas en réaction avec les combinaisons azotées tertiaires telles que la triéthylamine, la tribenzylamine, la diméthylaniline, la triphénylamine, la triacétamide semblait indiquer que la nature tertiaire des bases cycliques n'est pas la seule raison qui détermine la production de ces combinaisons d'addition.

La formule de constitution des bases cycliques présentant, pour le plus grand nombre d'entre elles, une liaison C=N, Staudinger attribua, par la suite, aux bases diméthylcéténiques un mécanisme de formation et une constitution analogues à ceux que nous avons indiqués pour le produit d'addition du diméthylcétène à la benzylidène-benzylamine. La diméthylcétène-quinoléine peut

(1) H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. 39, p. 968; 1906; t. 40, p. 1149; 1907. — H. STAUDINGER, H. W. KLEVER et P. KOBER, *Lieb. Ann.*, t. 374, p. 1; 1910.

donc être regardée comme se formant d'après l'équation théorique :

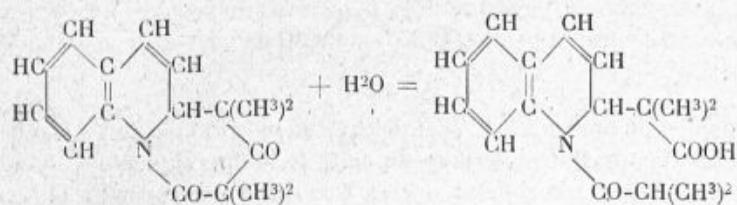


Cette formule de constitution rend suffisamment compte des propriétés essentielles de la base céténique : cependant, ici comme pour les produits d'addition aux aldimines dérivées des amines acycliques, les deux fonctions cétoniques ne sont pas sensibles aux réactifs ordinaires du carbonyle ; il faudrait donc admettre que ces fonctions se comportent de façon anormale comme dans quelques cas déjà signalés et en particulier pour un carbonyle voisin d'un atome de carbone tertiaire.

En tant que β -dicétones, les bases diméthylcéténiques peuvent subir, de la part des acides et des alcalis, une scission hydrolytique. Si l'on emploie un acide, la nature du résultat obtenu dépend de la concentration.

Une base telle que la diméthylcétène-quinoléine, traitée par un acide dilué, fixe une molécule d'eau et donne un acide cristallisé dont la composition correspond à 1 mol. quinoléine + 2 mol. cétène + 1 mol. eau ou encore à 1 mol. quinoléine + 1 mol. cétène + 1 mol. acide isobutyrique. Cet acide est bien caractérisé, on peut le titrer, l'étherifier, le transformer en anilide ; il n'est pas basique et ne donne ni chlorhydrate, ni picrate ; il ne réagit ni sur l'hydroxylamine, ni sur la semicarbazide ; quand on le distille rapidement, il régénère la quinoléine avec formation d'anhydride isobutyrique. Cette dernière décomposition ne conduit pas à un β -lactame comme cela se produit au départ de l'acide β -benzylamino- β -phénylpivalique.

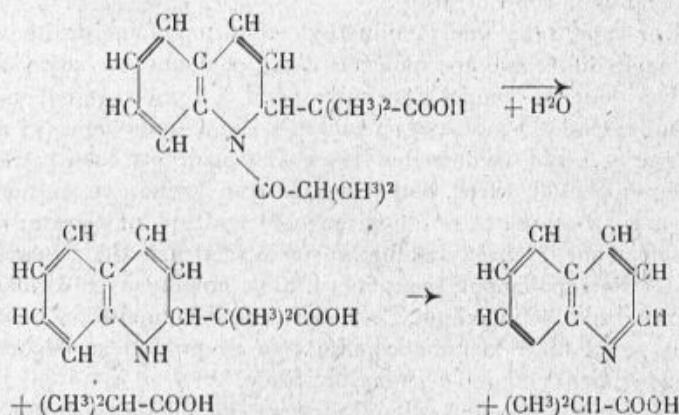
En admettant pour la diméthylcétène-quinoléine la formule de constitution indiquée plus haut, sa transformation par hydrolyse doit être représentée par le schéma suivant :



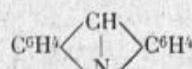
Si on traite la base céténique soit par l'alcool chlorhydrique, soit par l'aniline, on obtient directement l'éther ou l'anilide de l'acide précédent, produits suivant un mécanisme analogue à celui de l'hydrolyse elle-même.

Lorsqu'on hydrolyse la diméthylcétène-quinoléine au moyen d'un acide plus concentré, elle fixe deux molécules d'eau et se résout en un molécule de quinoléine et deux molécules d'acide isobutyrique; cette décomposition s'effectue sans doute avec production transitoire de l'acide obtenu dans l'hydrolyse par un acide faible, car ce dernier, traité par un acide fort, fournit les mêmes produits que la base diméthylcéténique elle-même.

Le processus peut alors être interprété en admettant que les deux molécules d'acide isobutyrique sont éliminées successivement : le départ de la première donnerait lieu à la production d'un β -aminoacide, qui serait un acide dihydroquinolylisobutyrique, puis celui-ci, instable, se dissocierait, suivant le même mécanisme que les β -aminoacides déjà cités (p. 88) en donnant naissance à la quinoléine et à la deuxième molécule d'acide isobutyrique :

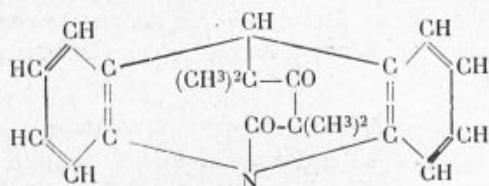


L'acridine ne présentant pas dans son schéma :

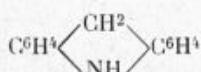


de double liaison $C=N$, la diméthylcétène-acridine doit posséder une constitution différente de celle de la diméthylcétène-quinoléine. Staudinger admet que sa formation correspond à la rup-

ture de la liaison transversale : >CH-N< et il attribue au produit d'addition la constitution suivante :



On trouve, d'ailleurs, d'autres exemples de rupture de liaison entre des atomes situés l'un par rapport à l'autre en position para : c'est ce qui se produit pour l'anthracène quand on le transforme en dérivé γ,γ -dihydrogéné par l'amalgame de sodium ou en anthraquinone au moyen des oxydants et pour l'acridine elle-même, qui est hydrogénée par le zinc et l'acide chlorhydrique en dihydroacridine :



La diméthylcétène-acridine occupe d'ailleurs une place à part, au point de vue de ses réactions : elle ne se transforme pas en acide par fixation d'eau et, par hydrolyse profonde, elle ne fournit pas d'acide isobutyrique.

b) *Bases diphenylcéténiques.* — Les combinaisons d'addition que fournissent le diphenylcétène (1) et le diphenylène-cétène (2) avec les bases tertiaires hétérocycliques sont difficilement isolables, à cause de leur instabilité.

Lorsqu'on ajoute de la pyridine à une solution de diphenylcétène, celle-ci garde la coloration du cétène et on n'en isole qu'une huile indistillable, même sous pression réduite, dont les réactions sont celles du cétène libre. On ne réussit pas davantage en s'adressant à la quinaldine, à la *p*-toluquinoléine, à l' α -phénylquinoléine, à la β -naphtoquinoléine ou à l'acridine. La combinaison la mieux définie est la diphenylcétène-quinoléine formée par addition de deux molécules du cétène à une molécule de la base. Elle est peu stable et ne distille que sous pression

(1) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 38, p. 1735; 1905; t. 40, p. 1145; 1907;
Lieb. Ann., t. 386, p. 51; 1907; t. 374, p. 1; 1910.

(2) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 39, p. 3062; 1906.

réduite; par distillation sous la pression ordinaire, elle se dissocie en cétène et quinoléine.

Elle réagit sur l'eau, les alcools, les amines comme le cétène libre en donnant naissance à l'acide diphénylacétique, et à ses dérivés.

Les résultats des déterminations de son poids moléculaire par ébullioscopie dans le chloroforme ou dans le benzène indiquent une dissociation complète; ceux de la méthode cryoscopique, pour des solutions benzéniques et nitrobenzéniques indiquent une dissociation de 30 0/0. Des mesures effectuées par cette dernière voie pour les autres bases diphénylcéténiques conduisent à admettre pour les combinaisons d'addition à :

<i>p</i> -Toluquinaldine	56-61 0/0	de dissociation
Aceridine.....	71	"
α -Phénylquinoléine.....	97	"

Les bases hétérocycliques, comme nous l'avons vu (p. 27), sont capables d'accélérer par leur présence la réaction d'addition du diphénylcétène aux alcools, mais elles sont sans action sur l'addition du même cétène aux imines. Doit-on les considérer comme entrant en jeu, dans le premier cas, sous la forme de bases diphénylcéténiques?

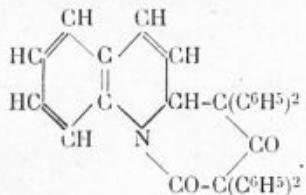
En fait, les bases cycliques qui catalysent le plus fortement l'addition du diphénylcétène aux alcools sont celles dont les combinaisons avec le cétène, tout en étant dissociées, sont décelables par voie cryoscopique; l'action catalytique est faible pour des bases, telles que l' α -phénylquinoléine, qui entrent faiblement en réaction avec le cétène.

Toutefois, l'activité catalytique n'est pas en rapport avec le nombre des molécules du composé d'addition susceptibles d'exister en solution; la diphénylcétène-*p*-toluquinaldine, par exemple, qui, en solution nitrobenzénique, est dissociée pour 60 0/0, agit plus fortement que la cétène-quinoléine dissociée seulement pour 30 0/0.

Il semble donc que chacune des bases hétérocycliques réagit ici sous forme de base céténique et sous cette forme, avec une vitesse propre.

Staudinger attribue aux bases diphénylcéténiques, la même

constitution qu'aux bases diméthylcéténiques. La diphenylcétène quinoléine répondrait donc au schéma suivant :

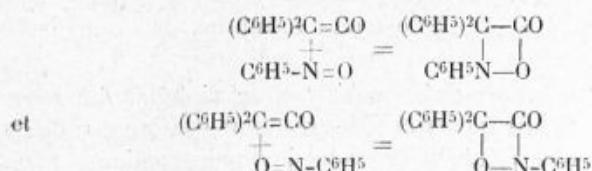


Il n'y aurait de différence que dans la stabilité des deux groupes de bases céténiques. Les transformations que subit la diphenylcétène-quinoléine de la part de l'eau, etc. deviendraient alors tout à fait comparables aux transformations correspondantes des bases diméthylcéténiques et n'en différeraient que par leurs vitesses beaucoup plus grandes. Cette hypothèse se trouverait aussi rendre compte du fait que les bases cycliques ne catalysent pas l'addition du diphenylcétène aux imines.

§ 3. — Addition à la double liaison N=O.

Le diphenylcétène (1) réagit sur les combinaisons nitrosées dont le groupement NO est rattaché directement au carbone, mais non sur celles où il se trouve relié à un atome d'azote, comme la nitrosodiméthylamine $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NO}$ ou la nitrosodiphenylamine $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{NO}$. L'étude a porté sur le nitrosobenzène $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{O}$ et sur la *p*-nitrosodiméthylaniline $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{O}$; elle a permis de reconnaître ici, comme pour le cas des combinaisons carbonylées, l'influence du groupement chromophore $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$; le second composé est, en effet, beaucoup plus réactif vis-à-vis du diphenylcétène que le premier.

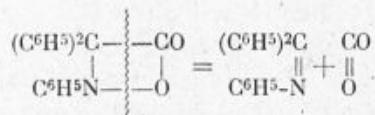
Le diphenylcétène et le nitrosobenzène se combinent lentement en solution étherée en donnant naissance aux deux produits d'addition théoriquement possibles :



(1) H. STAUDINGER et S. JELAGIN, *D. ch. G.*, t. 44, p. 365; 1911.



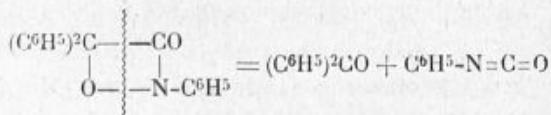
La première réaction s'effectue pour une faible part; le produit qu'elle donne est instable et se décompose, même à froid, en anhydride carbonique et en anile de la benzophénone :



suivant le même processus que les β -lactones.

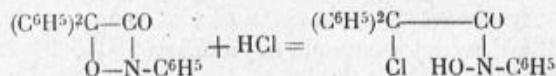
La deuxième réaction est la principale : le produit qu'elle donne est l'*anhydride interne de l'acide diphenylglycolphénylhydroxamique*, composé stable dont la constitution résulte de ses propriétés mêmes.

Chaussé à 170° en présence d'éther, il se transforme en benzophénone et en isocyanate de phényle :



A 150°, en présence d'aniline, il subit une décomposition analogue, mais l'isocyanate de phényle formé se combine alors à l'aniline pour donner la diphenylurée symétrique.

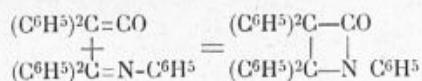
Chaussé avec l'acide chlorhydrique concentré, il se décyclise en fixant les éléments de l'hydracide et en donnant l'*acide diphenylchloracetylphénylhydroxamique* :



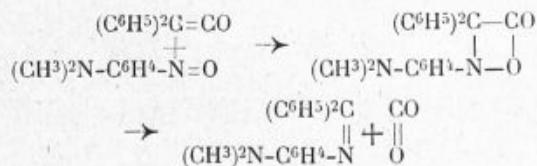
On peut reproduire synthétiquement ce dernier acide en faisant réagir le chlorure de diphenylchloracétyle sur la phénylhydroxylamine; il y a en même temps formation de l'anhydride interne.

Quand on fait réagir deux molécules de diphenylocétène sur une molécule de nitrosobenzène, les résultats sont un peu différents : l'anhydride diphenylglycolphénylhydroxamique reste inaltéré en présence de l'excès du cétène, mais son isomère donnant, par sa dissociation, naissance à l'anile de la benzophénone,

celui-ci s'additionne au diphenylcétène pour former le β -lactame de l'acide $\alpha.\alpha.\beta$ -tétraphenyl- β -anilinopropionique :



La *p*-nitrosodiméthylaniline réagit principalement suivant le premier mode; son produit d'addition au diphenylcétène se dissocie, aussitôt formé, et conduit au *p*-diméthylamino-anile de la benzophénone :



L'anile lui-même s'additionne au diphenylcétène pour engendrer un β -lactame.

CHAPITRE V

Dérivés bisubstitués du cétène.

DIMÉTHYL CÉTÈNE (1) ($\text{CH}_3)_2\text{C=CO}$.

Le diméthylcétène a été préparé pour la première fois en 1906 par Staudinger et Klever:

Modes de formation et de préparation. — Il prend naissance :

1^o *Par réduction du bromure de bromisobutyryle.* — On fait tomber sur 30 gr. de zinc en copeaux placé dans un ballon disposé pour la distillation un mélange de 100 gr. de bromure de bromisobutyryle avec 100 cc. d'éther absolu; on amorce la réaction en chauffant doucement, s'il en est besoin. Elle est assez vive et doit être maintenue telle pour que l'éther distille sans chauffage en même temps que le cétène produit. On doit opérer dans une atmosphère d'anhydride carbonique.

En condensant dans un récipient bien refroidi, on obtient un distillat jaune verdâtre contenant 11 à 12 gr. de cétène ce qui correspond à un rendement de 38 à 40 %.

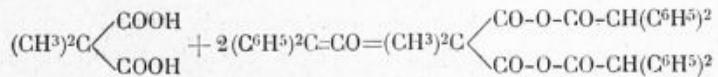
La réduction peut aussi être effectuée au sein de l'éther acétique.

2^o *Par décomposition de l'anhydride diméthylmalonique.* — L'anhydride est introduit dans un ballon distillatoire suivi de deux récipients refroidis l'un à — 30°, l'autre à — 80°; la décom-

(I) H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. **39**, p. 968 ; 1906 ; t. **40**, p. 1149 ; 1907. — H. STAUDINGER et E. OTT, *D. ch. G.*, t. **41**, p. 2208 ; 1908. — H. STAUDINGER H. W. KLEVER et P. KOBER, *Lieb. Ann.*, t. **374**, p. 1 ; 1910. — H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. **44**, p. 521 ; 1911. — H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. **44**, p. 2212 ; 1911. — H. STAUDINGER et R. ENDLE, *D. ch. G.*, t. **46**, p. 1437 ; 1913. — H. STAUDINGER, E. ANTHES et H. SCHNEIDER, *D. ch. G.*, t. **46**, p. 3539 ; 1913. — E. OTT, *Lieb. Ann.*, t. **401**, p. 159 ; 1913.

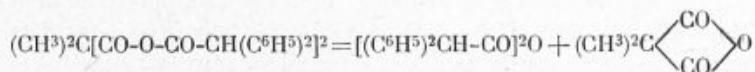
position s'effectue à 160-180°, c'est-à-dire au-dessous du point de fusion de l'anhydride ; le cétène se condense dans le deuxième récipient.

3^e Par décomposition de l'anhydride mixte diméthylmalonique et diphénylacétique. — Le diphénylcétène se combine à l'acide diméthylmalonique en donnant naissance à un anhydride mixte (voir p. 29) :



Cette réaction s'effectue directement à froid, en milieu éthétré, dans une atmosphère d'anhydride carbonique. L'anhydride mixte obtenu fond, en se décomposant, à 91°.

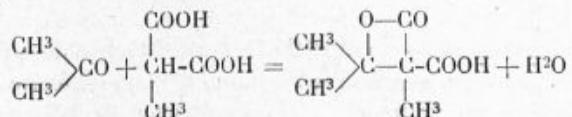
Cet anhydride se dédouble, sous l'influence de la chaleur, en anhydride diphénylacétique et diméthylmalonique :



le dernier, étant instable, se détruit en donnant comme précédemment, naissance à de l'anhydride carbonique et au diméthylcétène.

Le rendement en cétène est de 12.30/0 quand la décomposition est effectuée sous la pression ordinaire dans un courant d'hydrogène ; il est de 46.6 0/0 sous une pression de 20 mm. (Staudinger, Anthes et Schneider).

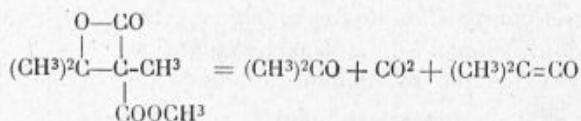
4^e Par décomposition de l'éther méthylique de l'acide- α -méthyl- β -isopropylmalolactonique. — L'acétone se condense avec l'acide méthylmalonique, en présence d'anhydride acétique pour donner naissance à la β -lactone de l'acide α -méthyl- β -oxyisopropylmalonique :



A cette lactone à fonction acide correspond un éther méthylique qui se forme quand on traite par l'iode de méthyle le sel d'argent de la lactone-acide non méthylée.

Ott a observé que cet éther distille sans altération dans le vide

absolu, mais qu'il s'altère quand on le distille lentement dans un courant d'hydrogène sous la pression ordinaire en donnant de l'acétone, de l'anhydride carbonique et du diméthylcétène :



Purification. — La solution provenant de la réduction du bromure de bromisobutyryle en présence d'éther acétique ne permet pas d'isoler le cétène pur par distillation fractionnée sous la pression ordinaire, on n'obtient ainsi qu'un liquide fortement coloré en jaune distillant à 23° et constitué par un mélange de cétène et d'éther acétique. La purification ne peut être réalisée qu'en répétant les distillations, sous une pression de 15 à 16 millimètres, d'un vase maintenu à — 20° dans un autre refroidi à — 80°.

On peut préparer le diméthylcétène à l'état de pureté en dépolymérisant le tétraméthylidécétocyclobutane par le passage de sa vapeur sur une spirale de platine incandescente.

Propriétés physiques. — Le diméthylcétène est un liquide jaunâtre dont la coloration s'atténue par le refroidissement. Il bout sans décomposition à 34° sous 750 millimètres et à 48°,5 sous 12 millimètres ; il se solidifie par refroidissement en cristaux jaunes fusibles à — 97°,5.

Propriétés chimiques. — Chauffé à 600–700°, il se décompose avec production d'oxyde de carbone, de propylène et de tétraméthyléthylène.

Il s'oxyde spontanément à l'air en donnant la combinaison $(\text{CH}^3)_2\text{C}=\text{CO} + \text{O}_2$.

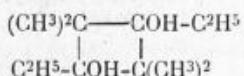
L'eau, l'alcool, l'aniline le transforment facilement en dérivés isobutyriques.

Polymérisation. — Le diméthylcétène n'est stable qu'à la température de — 20° ; en se réchauffant, il se polymérise en tétraméthylidécétocyclobutane. Celui-ci se forme d'ailleurs accessoirement au cours de la préparation du cétène au moyen du bromure de bromisobutyryle en même temps qu'un autre dimère liquide d'odeur de menthe poivrée, bouillant à 170–171° qui donne une *monophénylhydrazone* fusible à 66–67° et que la soude aqueuse transforme en un acide soluble dans l'eau.

Le tétraméthylidicétocyclobutane est, comme on l'a vu, identique à la dicétone préparée par Wedekind et Weisswange (1) en traitant le chlorure d'isobutyryle par la triéthylamine en solution sulfocarbonique; il forme des cristaux à odeur de menthol et de camphre, très volatils, sublimables, peu solubles dans l'eau; il fond à 115-116°. Son indice de réfraction, mesuré pour une solution benzénique est $n_b^{15}=1.4991$, ce qui conduit pour la réfraction moléculaire à la valeur 37.4, alors que la théorie demande 37.2.

Il donne une *dioxime* fusible à 281°, une *bisphénylyhydrazone* en feuillets incolores fondant à 207-208° et une *disemicarbazone* fusible à 296-297°; il forme avec l'*o*-phénylène-diamine une combinaison $C^{14}H^{18}ON^2$ qui fond à 248-249°.

L'hydrogénéation du tétraméthylidicétocyclobutane par l'amalgame de sodium fournit un *glycol bisécondaire* (2); le bromure d'éthylmagnésium le transforme en un *glycol bitertiaire* le *tétraméthylidéthylcyclobutane-diol*:



liquide distillant à 128-130° sous 10 millimètres; son éther diodhydrique réduit par le zinc et l'acide acétique donne le *tétraméthylidéthylcyclobutane* liquide d'odeur désagréable bouillant à 124-125°, stable vis-à-vis du brome, de l'acide sulfurique concentré et du permanganate de potassium.

Réactions d'addition aux doubles liaisons. — Le diméthylcétène donne avec la quinone une combinaison incolore fusible à 104°, 5. En réagissant à froid sur la benzylidène-méthylamine, il donne naissance au *lactame de l'acide β -méthylamino- β -phénylpivalique* liquide bouillant à 139°, 5 sous 13 mm., à la *diméthylcétène-benzylidène-méthylamine* $C^{16}H^{21}ON^2$ non cristallisée et à un *isomère* fusible à 115°.

Dans les mêmes conditions, la benzylidène-benzylamine fournit 10 0/0 d'un β -lactame $C^{18}H^{19}ON$ cristallisé, fusible à 36° et bouillant à 199° sous 13 mm., 80 à 85 0/0 de *diméthylcétène-benzylidène-benzylamine* $C^{22}H^{25}O^2N$ et un *isomère* fusible à 117°.

Les produits d'addition du diméthylcétène aux bases cycliques

(1) E. WEDEKIND et WEISSWANGE, *D. ch. G.*, t. 39, p. 1638; 1906.

(2) E. WEDEKIND et M. MILLER, *D. ch. G.*, t. 44, p. 3285; 1912.

ont été préparés en faisant arriver dans la solution de la base (1 mol.) dans l'éther ou dans l'éther de pétrole un peu plus que la quantité théorique du cétène (2 mol.), en sorte qu'après la réaction il ne reste plus de base libre. Quand la réaction d'addition est terminée la solution est décolorée, ce qui demande suivant les cas de une heure à quelques jours : on distille alors le dissolvant qui entraîne l'excès de cétène puis on purifie le produit d'addition par distillation dans le vide ou par cristallisation.

Diméthylcétène pyridine $C^{13}H^{17}O^2N$ liquide bouillant à 74° sous 41 millimètres.

Diméthylcétène-collidine $C^{16}H^{23}O^2N$ liquide peu stable.

Diméthylcétène-quinoléine $C^{17}H^{19}O^2N$ aiguilles fusibles à $81-82^\circ$.

Diméthylcétène-isoquinoléine $C^{17}H^{19}O^2N$ aiguilles fusibles à 105° .

Diméthylcétène-β-naphtoquinoléine $C^{21}H^{21}NO^2$ cristaux fusibles à 163° .

Diméthylcétène-acridine $C^{21}H^{21}NO^2$ aiguilles fusibles à $127-128^\circ$.

Diméthylcétène-quinaldine $C^{18}H^{21}O^2N$ aiguilles fusibles à $119^\circ, 5-120^\circ, 5$.

Diméthylcétène-p-toluquinaldine $C^{19}H^{23}O^2N$ cristaux fusibles à $129-130^\circ$.

DIÉTHYLCÉTÈNE (1) ($C^2H^5)_2C=CO$.

Staudinger et Ott ont isolé ce cétène en 1908 ; il provient de la décomposition par la chaleur de l'anhydride diéthylmalonique préparé suivant la méthode d'Einhorn (p. 63) : l'anhydride, chauffé lentement de 80 à 180° fournit un mélange d'anhydride diéthylacétique et de diéthylcétène : ce dernier se condense dans un récipient refroidi par un mélange de neige carbonique et d'éther, on le purifie par une nouvelle distillation.

Le diéthylcétène prend encore naissance à partir de l'anhydride mixte diéthylmalonique et diphenylacétique (voir p. 66) ; le rendement obtenu atteint 63 % quand on effectue la décomposition sous pression réduite à $200-220^\circ$.

Le diéthylcétène est un liquide jaune plus foncé que le diméthylcétène, bouillant à $91-92^\circ$ sous 749 mm. ; on peut le congeler au moyen de l'air liquide en une masse cristalline jaune pâle.

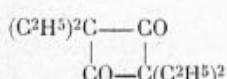
(1) H. STAUDINGER et E. OTT, *D. ch. G.*, t. 41, p. 2208 ; 1908. — H. STAUDINGER, E. ANTHES et H. SCHNEIDER, *D. ch. G.*, t. 46, p. 3539 ; 1913. — H. STAUDINGER et J. MAIER, *Lieb. Ann.*, t. 404, p. 292 ; 1913.

Les réactions auxquelles il donne lieu sont moins vives que pour le diméthylcétène ; il est aussi moins facilement polymérisable.

L'aniline le transforme en anilide diéthylacétique.

Mis en solution étherée et soumis, à la température de — 20°, à un courant d'air, il fournit un *peroxyde* $(C^2H^5)_2C=CO + O_2$ blanc, extrêmement instable qui explose par simple contact, et un *monoxyde* $(C^2H^5)_2C=CO + O$, amorphe, fusible à 158-160°. Le peroxyde, abandonné à lui-même, en présence d'éther, se décompose lentement avec production d'anhydride carbonique et de diéthylcétone ; il met en liberté l'iode de l'iodure de potassium et donne avec l'acide titanisulfurique la réaction des peroxydes.

Polymérisation. — Elle n'est totale qu'après 6 jours de chauffage à 100° et après plusieurs semaines à la température ordinaire. On isole ensuite, par distillation dans le vide du produit de polymérisation, la *tétráéthylcyclobutane-dione* :



bouillant à 95-97° sous 15 mm. et fusible à 23-24°.

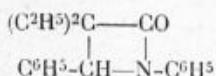
Elle est hydrolysée par chauffage avec la soude aqueuse à 150° avec production d'anhydride carbonique et de diéthylcétone.

La dépolymérisation de cette dicétone n'a pas encore été observée.

Réactions d'addition aux doubles liaisons. — Le diéthylcétène, chauffé à 100° avec la dibenzylidène-acétone se polymérise en partie et fournit en outre un produit d'addition molécule à molécule.

La quinone, sans action à froid, ne conduit pas à chaud à un carbure quinoïdique.

Le benzylidène-aniline conduit à un β -lactame :



fusible à 72-73° que la potasse alcoolique transforme en *anilino-acide* correspondant.

La quinoléine fournit avec le cétène la *diéthylcétènequinoléine* $C^{21}H^{27}O^2N$ fusible à 76-77° ; comme la base diméthyl-

céténique, celle-ci est hydrolysée en donnant un acide quand on la chauffe avec l'acide chlorhydrique dilué.



L'étude de ce cétène a été entreprise par Staudinger et Ruzicka en vue de comparer ses propriétés à celles du diméthylcétène et du diphenylcétène entre lesquels il occupe, en vertu de sa constitution, une position moyenne.

Préparation. — Il résulte de la réduction par le zinc du chlorure de méthylphénylelacyle α -chloré $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CCl}-\text{COCl}$. Ce chlorure réagit plus paresseusement que le chlorure de diphenyl- α -chloracétyle ; la réaction n'est terminée qu'après un chauffage à reflux prolongé pendant une heure à une heure et demie. On met à réagir 20gr, 3 du chlorure, en solution dans 100 cc. d'éther, sur 8 gr. de laine de zinc. On précipite ensuite le chlorure de zinc par addition de 350 cc. d'éther de pétrole léger, puis on filtre et on évapore ; au résidu d'évaporation on ajoute à nouveau 100 cc. d'éther de pétrole. La solution obtenue finalement laisse, après évaporation du dissolvant, une huile qu'on purifie par distillation sous pression réduite. Le rendement est de 80 à 90 %.

Propriétés physiques. — Le méthylphénylecétène est un liquide orangé, plus clair que le diphenylcétène, mais plus foncé que le diméthylcétène. Il bout à 74° sous 12 millimètres, c'est-à-dire plus bas que l'acétophénone qui bout à 90° sous la même pression.

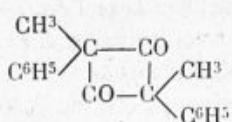
Propriétés chimiques. — L'eau et l'aniline le transforment en acide et anilide méthylphényleacétiques.

Récemment préparé, il ne contient pas de polymère ; abandonné à lui-même, en tube scellé, il est transformé après six mois, en une masse à peu près solide dont on complète la transformation par un chauffage à 100° ; un épuisement à l'éther de pétrole élimine le cétène non modifié et laisse insoluble son polymère.

Le méthylphénylecétène se range, au point de vue de sa stabilité entre le diméthylcétène facilement polymérisable et le diphenylcétène relativement stable.

(1) H. STAUDINGER et L. RUZICKA, *Lieb. Ann.*, t. 380, p. 278 ; 1911.

Le polymère $C^{18}H^{16}O^2$ ou diméthyl-2,4-diphényl-2,4-cyclobutane-dione :

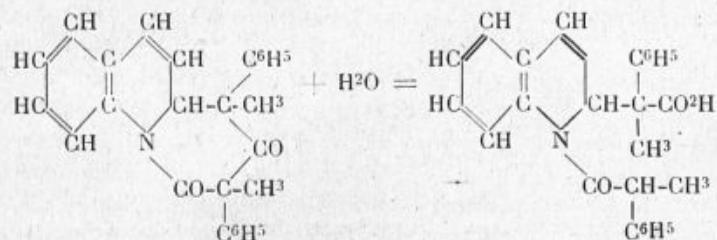


forme des cristaux fusibles à 161°,5-162°,5, solubles dans les solvants organiques usuels sauf l'éther et l'éther de pétrole.

Il est stable vis-à-vis de la chaleur jusqu'à la température de 250-260°; au-dessus de ce point il se dépolymérise partiellement avec retour au méthylphénylcétène. Chauffé avec l'aniline, il se transforme en un autre polymère fusible à 267°.

Le méthylphénylcétène s'additionne à la quinone et à la benzylidène aniline: dans ce dernier cas il fournit deux produits isomériques de formule $C^{22}H^{19}ON$ fusibles l'un à 125-126°, l'autre à 146-147°.

Il s'additionne également à la double liaison $>C=N-$ des bases cycliques ; la quinoléine conduit ainsi à une base céténique $C^{27}H^{23}O^2N$ stable à l'air, non modifiée par l'alcool méthylique, qui fond à 175-175°,5 et fixe une molécule d'eau, quand on la chauffe avec l'acide chlorhydrique dilué en donnant un acide $C^{27}H^{25}O^3N$ fusible à 94-96°, suivant un mécanisme analogue à celui de l'hydratation des bases diméthylcéténiques :



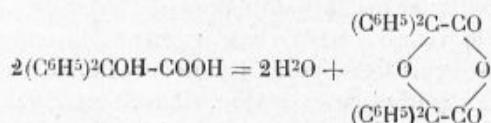
DIPHÉNYLCÉTÈNE (1) (C^6H^5) $^2C=CO$.

Ce cétène, le premier connu de la série, fut isolé par Staudinger en 1905.

(I) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. **38**, p. 1735; 1905. — H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *D. ch. G.*, t. **39**, p. 968; 1906 (note p. 970). — H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. **40**, p. 1145; 1907; *Lieb. Ann.*, t. **356**, p. 51; 1907. — H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. **41**, p. 1355, 1493; 1908; t. **42**, p. 4249; 1909. — H. STAUDINGER, H. W. KLEVER et P. KOBER, *Lieb. Ann.*, t. **374**, p. 1;

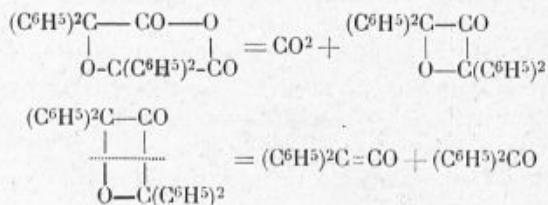
Modes de formation. — Le diphénylcétène prend naissance :

1° *Par décomposition du benzilide.* — L'acide benzilique, chauffé vers 155-165°, sous pression réduite, pendant 12 heures se transforme, par déshydratation, en un anhydride interne le benzilide ; ce composé résulte, comme l'a montré Stollé (1) d'une double déshydratation portant à la fois sur la fonction alcoolique et sur la fonction acide de l'acide benzilique :



Ce benzilide est stable jusqu'à la température de 250° et peut être distillé rapidement sans subir d'altération ; mais par distillation lente dans un courant d'hydrogène qui entraîne les produits formés, il se décompose avec mise en liberté d'anhydride carbonique ; on obtient un distillat rouge brun formé de benzilide, de benzophénone et de diphénylcétène.

Pour Staudinger cette décomposition s'explique par la formation intermédiaire d'une cétone à chaîne fermée tétratomique, susceptible de se dissocier en benzophénone et en diphénylcétène :



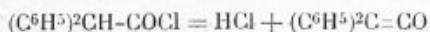
2° *Par décomposition du chlorure de diphénylacétyle par la chaleur.* — La décomposition par la chaleur des chlorures d'acides gras élevés a fourni à Bystrzicki et Landtwig des composés qui doivent vraisemblablement être regardés comme les produits

1910. — H. STAUDINGER et S. JELAGIN, *D. ch. G.*, t. 44, p. 365 ; 1911. — H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 44, p. 521, 543, 1619 ; 1911. — H. STAUDINGER et St. BEREZA, *Lieb. Ann.*, t. 380, p. 243 ; 1911. — H. STAUDINGER et N. KON, *Lieb. Ann.*, t. 384, p. 38 ; 1911. — H. STAUDINGER et R. ENDLE, *D. ch. G.*, t. 46, p. 1437 ; 1913 ; *Lieb. Ann.*, t. 401, p. 263 ; 1913. — H. STAUDINGER, E. ANTHES et H. SCHNEIDER, *D. ch. G.*, t. 46, p. 3539 ; 1913.

(1) STOLLÉ, *D. ch. G.*, t. 43, p. 2471 ; 1911.

de polymérisation de monoalcoyl-cétènes (p. 40); Staudinger rapporte ce résultat à la nature même des cétènes formés temporairement qui, comme les autres dérivés monosubstitués du cétène sont facilement polymérisés. En fait, le diphenylcétène qui, lui, est un cétène stable, peut être obtenu en décomposant par la chaleur le chlorure d'acide correspondant.

Le chlorure de diphenylacétyle distille inaltéré dans le vide, mais non pas sous la pression ordinaire; il se dissocie alors suivant l'équation :



de façon limitée, car il y a recombinaison dans les parties froides; en même temps, il subit une décomposition d'un autre genre en oxyde de carbone et diphenylchlorométhane susceptible, lui-même de perdre de l'acide chlorhydrique en se transformant en téraphénylethylène. La formation de diphenylcétène peut être mise en évidence en réalisant la distillation dans un courant d'anhydride carbonique.

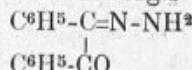
3^e *Par décomposition du chlorure de diphenylacétyle au moyen des amines tertiaires.* — Les chlorures d'acides, sous l'action des amines tertiaires, se transforment en général, par perte d'hydroxyde, en produits de polymérisation des cétènes (p. 40); le diphenylcétène, étant stable vis-à-vis de ces bases, Staudinger a pu l'obtenir, dans ces conditions, à partir du chlorure de diphenylacétyle.

Le cétène libre peut être obtenu au moyen d'une amine tertiaire acyclique telle que la tripropylamine qui ne fournit pas avec lui de produit d'addition. La réaction est à peu près complète à froid en solution éthérée.

La quinoléine ou la quinaldine doivent être employées en excès, mais le cétène formé s'y combine pour donner une base céténique. Ce procédé présente cependant un assez grand intérêt pratique car la base céténique obtenue, donnant les réactions du cétène libre, peut le remplacer dans beaucoup de cas. Il suffit, en opérant dans une atmosphère d'anhydride carbonique, d'ajouter, à une solution benzénique chaude du chlorure, un excès de quinoléine; l'élimination d'acide chlorhydrique s'effectue rapidement avec dépôt de chlorhydrate de quinoléine qu'on sépare par filtration. Le filtrat est additionné d'un excès d'éther de pétrole qui précipite la cétène-quinoléine.

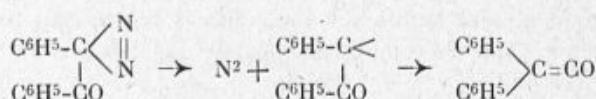
Modes de préparation. 1° *Par réduction du chlorure diphénylacétique α-chloré.* Le chlorure est mis à réagir sur le zinc en solution éthérée; la réaction une fois amorcée, par faible chauffage, se continue d'elle-même très rapidement. On élimine le chlorure de zinc formé en le précipitant par l'éther de pétrole.

2° *Par décomposition de l'azibenzile* (1). Le benzile en réagissant sur l'hydrazine donne une monohydrazone

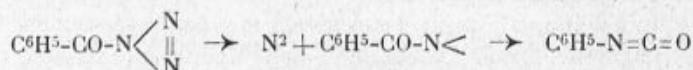


(2); celle-ci, sous l'influence oxydante de l'oxyde de mercure se transforme en une combinaison diazoïque, l'*aziben-*
zile $\begin{array}{c} \text{N} \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{N} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO} \end{array}$. Curtius et Lang (3) avaient déjà observé que ce composé, abandonné dans un endroit sec, se transforme spontanément par perte d'azote en une substance regardée par eux comme étant le dibenzoylstilbène.

G. Schröter a reconnu que cette décomposition s'effectue régulièrement vers 50-60° en donnant de l'azote et du diphénylcétène; il l'envisage comme s'effectuant par l'intermédiaire d'un produit instable le phénylbenzoyl-méthylène, premier résultat de la mise en liberté d'azote :



ce mécanisme est comparable à la transformation des azides en éthers isocyaniques :



Pratiquement, on chauffe 15 gr. d'azibenzile dissous dans 60 cc. de benzène, dans un courant d'anhydride carbonique : le dégagement d'azote s'établit et se poursuit de lui-même. On ter-

(1) G. SCHROETER, *D. ch. G.*, t. 42, p. 2336; 1909.

(2) CURTIUS, *D. ch. G.*, t. 22, p. 2161; 1889; *Journ. f. prakt. ch.* (2), t. 44, p. 182; 1891.

(3) CURTIUS et LANG, *Journ. prakt. ch.* (2), t. 44, p. 546; 1891.

mine par un chauffage au bain-marie et on purifie le cétène par rectification. Le rendement est de 10 gr. de cétène (Schröter).

Staudinger a légèrement modifié ce procédé et réalise la décomposition de l'azibenzile à 100°. Il reste, après la distillation du cétène, un produit d'addition molécule à molécule de ce dernier avec l'azibenzile (1).

Purification. — Elle consiste à rectifier le cétène sous pression réduite. S'il a été préparé au moyen du zinc, il faudra éviter avec soin toute trace de sel zincique.

Propriétés physiques. — Le diphenylcétène est un liquide ayant la couleur d'une solution concentrée de bichromate de potassium; quand on le refroidit brusquement, il se transforme souvent, avant de cristalliser, en une masse vitreuse; il donne de petits cristaux jaunes par refroidissement de sa solution dans l'éther de pétrole.

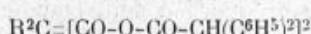
Chauffé sous la pression ordinaire, il ne distille qu'en partie vers 265-270° et le reste se décompose ou se polymérise; il distille inaltéré sous pression réduite à 146° sous 12 mm. et à 151° sous 17 mm.

Propriétés chimiques. — La chaleur le décompose vers 650-700° en oxyde de carbone et en fluorène.

Il est très oxydable; l'air ou les oxydants le transforment en benzophénone et anhydride carbonique.

L'eau, l'alcool, les amines le transforment en dérivés diphenyl-acétiques; il donne, avec l'acide azothydrique l'*azide diphenyl-méthylcarbamique* (C_6H_5) $_2CH-CO-NH-CO-N^3$.

Le diphenylcétène se combine aux acides maloniques à froid en présence d'éther et dans une atmosphère d'anhydride carbonique pour former les anhydrides mixtes :



Quand la réaction est terminée, il s'est formé un dépôt cristallin que l'on débarrasse, par un lavage à l'éther de pétrole, du cétène qu'il a pu retenir. Ces composés sont cristallisés; on a ainsi préparé :

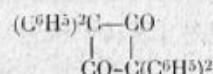
L'anhydride mixte diméthylmalonique fusible à 91°;

(1) Voir aussi E. OLIVERI-MANDALA et E. CALDERARO, *Gazz. chim. ital.*, t. 43 (1), p. 538.

L'anhydride mixte diéthylmalonique fusible à 94°;
L'anhydride mixte benzylidène-malonique fusible à 103°;
L'anhydride mixte isopropylidène-malonique fusible à 101°;
L'anhydride mixte dichloromalonique fusible à 74°;
L'anhydride mixte éthylchloromalonique fusible à 95-96°,

Polymérisation. — Conservé à l'abri de l'air, le diphenylcétène est stable; la triéthylamine, la pyridine et la quinoléine ne le polymérisent pas à froid; le chlorure de zinc ou l'acétate de potassium, à 100°, le résinifient.

Pour le polymériser, il faut le chauffer à 170° pendant 80 heures en présence de quinoléine; on obtient ainsi deux dimères fusibles, l'un à 176°, l'autre à 244-245°, ce dernier constitue la tétraphenylcyclobutane-dione :



Distillée dans un courant d'anhydride carbonique, celle-ci se dépolymérise; chauffée avec la potasse alcoolique, elle se transforme en acide diphenylacétique.

Ces deux polymères prennent également naissance quand on chauffe le diphenylcétène avec la paraformaldéhyde; quand on le chauffe avec l'acétophénone, on obtient un autre polymère fusible à 188°.

Réactions d'addition aux doubles liaisons. — Étant facile à préparer et à purifier, le diphenylcétène est, parmi les dérivés bisubstitués du cétène, celui qui a fait l'objet de l'étude la plus approfondie au point de vue de ses propriétés d'addition.

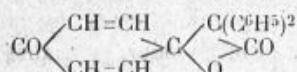
Les aldéhydes et les cétones réagissent à température plus ou moins élevée; il y a formation de carbures éthyléniques et d'anhydride carbonique que l'on doit, comme nous l'avons vu, regarder comme les produits de destruction de la combinaison d'addition primaire qui est une β -lactone. La formation de cette dernière n'a toutefois jamais pu être mise directement en évidence.

La production de la β -lactone est accompagnée de celle d'une δ -lactone stable quand on chauffe à 130-140° la diphenylcétène-quinoléine avec la benzylidène-acétophénone.

Cette δ -lactone de formule : $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ (\text{C}_6\text{H}_5)^2\text{C}-\text{CO}-\text{O} \end{array}$ fond à

189-190°. On a préparé de même son dérivé *p*-méthoxylé fusible à 179-180° et son dérivé *p*-diméthylaminé fusible à 199-200° à partir des méthoxybenzylidène-acétophénone et diméthylamino-benzylidène-acétophénone.

Les quinones, au contraire, fournissent avec le diphenylcétène des β -monolactones résultant d'une addition molécule à molécule ; elles sont relativement stables ; le type de ces combinaisons est la β -lactone du diphenylcarboxyméthylquinol dérivée de la quinone ordinaire :



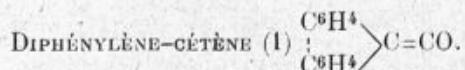
On a préparé les β -lactones suivantes :

Quinones.	β -Lactones.
Quinone ordinaire	$\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{O}^3$ fusible à 143°
Toluquinone.....	$\text{C}^{21}\text{H}^{16}\text{O}^3$ fusible à 123°
Xyloquinoïne.....	$\text{C}^{22}\text{H}^{18}\text{O}^3$ fusible à 123-124°
Chloroquinone	$\text{C}^{20}\text{H}^{13}\text{O}^3\text{Cl}$ fusible à 129-130°
m-dichloroquinone.....	$\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{O}^3\text{Cl}^2$ fusible à 143°
p- — —	— fusible à 180-192°
m-dibromoquinone.....	$\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{O}^3\text{Br}^2$ fusible à 141°
Trichloroquinone	$\text{C}^{20}\text{H}^{11}\text{O}^3\text{Cl}^3$ fusible à 220°
α -Naphtoquinone.....	$\text{C}^{24}\text{H}^{16}\text{O}^3$ fusible à 127°

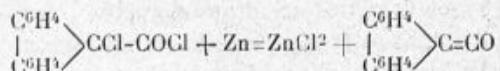
Lorsqu'on fait réagir deux molécules de diphenylcétène sur une molécule de quinone, la dilactone qui prend naissance ne peut pas être isolée à cause de sa grande instabilité.

Le diphenylcétène s'additionne à la benzylidène-aniline pour donner le β -lactame de l'acide β -anilino- α . α . β -triphenylpropionique fusible à 159-160° ; la cinnamylidène-aniline conduit de même à un lactame $\text{C}^{29}\text{H}^{33}\text{ON}$ fusible à 171-172° et l'anile de la benzophénone à un lactame $\text{C}^{33}\text{H}^{25}\text{NO}$ fusible à 190°.

La seule base diphenylcéténique isolable est la diphenylcétène-quinoléine $\text{C}^9\text{H}^7\text{N}, 2\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}$ fusible à 121-122°, soluble dans le benzène et le chloroforme, peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole. Elle distille à 145° sous 15 mm, et se dissocie à 200°. Elle ne s'oxyde pas à l'air, mais elle se transforme, à l'air humide, en diphenylacétate de quinoléine. En solution benzénique elle se transforme, au contact de l'eau, en anhydride diphenylacétique.



Préparation. — Le diphénylène-cétène résulte de la réduction par le zinc du chlorure de diphénylène-chloracétyle :



Le chlorure lui-même est préparé en traitant l'acide diphénylène-glycolique par le pentachlorure de phosphore en milieu chloroformique ; on procède pour la transformation en cétène comme dans le cas du diphénylcétène.

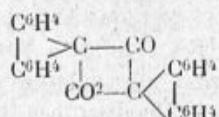
La solution dans l'éther de pétrole obtenue finalement donne par concentration des cristaux pointus qu'on lave à l'éther de pétrole, et qu'on séche sous pression réduite.

Propriétés physiques. — Il forme des prismes jaune d'or fusibles à 90-90°,5 en un liquide rouge grenat plus foncé que le diphénylcétène.

Il se décompose même sous pression réduite dès 150° et ne peut être distillé ; il est soluble dans l'éther et le benzène, moins soluble dans le pétrole léger. Il se dissout dans l'acide sulfurique en bleu indigo comme l'acide diphénylène-glycolique.

Propriétés chimiques. — L'eau, l'alcool, les amines le transforment en dérivés diphénylène-acétiques. Mis en solution benzénique, puis traité par l'eau, il fournit toujours l'acide et non l'anhydride comme le fait le diphénylcétène ; cependant l'anhydride peut être obtenu quand on le traite par la quantité d'eau calculée.

Au contact de l'air, il s'oxyde et se transforme en fluorénone et en une combinaison peu soluble, fusible à 269-270°, que Staudinger regarde comme l'*acide dibiphénylène-tétronicque* :

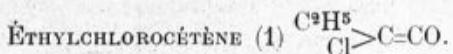


Les produits d'addition du diphénylène-cétène aux quinones et

(I) H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 39, p. 3062 ; 1905.

aux imines ont été peu étudiés. Ceux qu'il fournit avec la pyridine, la quinoléine, la quinaldine sont assez instables.

La diphénylène-cétène-quinoléine $C^{37}H^{23}O^2N$ est une poudre cristalline se décomposant à 154-155°; elle est très avide d'eau et se comporte vis-à-vis de l'aniline et des imines comme le cétène libre; elle est stable vis-à-vis de l'oxygène. Chauffée à 120-130° avec le diphénylène-acétate de quinoléine, elle engendre un carbure de couleur rouge clair, fusible à très haute température, le bis-diphénylène-allène :



Ce cétène a été obtenu tout récemment par Staudinger en décomposant par la chaleur l'anhydride mixte obtenu en combinant l'acide éthylchloromalonique au diphénylcétène.

L'anhydride est introduit dans un ballon à distiller chauffé au bain d'huile et mis en relation avec un premier récipient refroidi à 0°, puis, par un tube garni de coton de verre, avec un deuxième récipient que l'on refroidit soit à -80°, soit à -180°.

A -80° se condense un liquide jaune huileux peu stable, car, même à cette basse température, il se transforme en une masse solide incolore; le résidu de la distillation est formé d'anhydride diphénylelacétique.

Si l'on effectue la condensation des produits volatils à -180° on obtient un mélange solide d'anhydride carbonique et du cétène chloré; en laissant le tout se réchauffer lentement, on détermine le départ de l'anhydride, mais, dans ce cas encore, le cétène restant comme résidu se polymérise.

L'éthylchlorocétène recueilli dans l'éther fournit une solution jaune qui est stable pendant quelque temps vers -80°; le cétène dissous se polymérise peu à peu, la solution devenant incolore.

Cette solution, traitée par une solution éthérée d'aniline donne naissance à l'anilide chlorobutyrique.

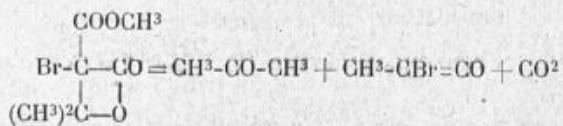
Le produit de polymérisation de l'éthylchlorocétène constitue une masse transparente fusible à 84-86°, d'odeur particulière, soluble dans le sulfure de carbone, insoluble dans l'alcool, l'éther. À température assez élevée, il se décompose avec dégagement

(1) H. STAUDINGER, E. ANTHES et H. SCHNEIDER, *D. ch. G.*, t. 46, p. 3539
1913.

d'acide chlorhydrique et formation d'un produit huileux qui est peut-être du chlorure d' α -chlorobutyryle. Au point de vue de la nature de son polymère, l'éthylchlorocétène s'éloigne des autres cétènes.

MÉTHYLBROMOCÉTÈNE (1).

Ce cétène est encore moins stable que le cétène chloré précédent. Il se forme, d'après Ott, quand on décompose l'éther méthylique de l'acide α -bromo- β -oxoisopropylmalolactonique en faisant passer sa vapeur sur une spirale de platine faiblement incandescente :

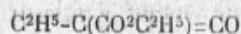


Ce mode de formation rappelle l'un de ceux que nous avons déjà mentionnés pour le diméthylcétène.

L'éther est chauffé dans le vide absolu vers 95°, ses vapeurs se décomposent au contact de la spirale en perdant de l'anhydride carbonique, l'acétone et le cétène se condensent dans des récipients refroidis. Le cétène n'a pu en être extrait que sous forme d'un produit de polymérisation résineux.

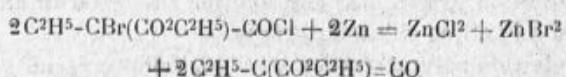
Le méthylbromocétène ne semble pas réagir sur l'aniline.

ÉTHER ÉTHYLCÉTÈNE-CARBONIQUE (2).



C'est actuellement le seul cétène à fonction éther-sel qui soit connu; il a été préparé en 1909 par Staudinger et Bereza.

Préparation. — 1° *Par réduction du chlorure éther éthylbromomalonique.* — Cette réduction s'effectue suivant l'équation :



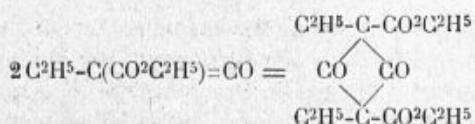
Pour la réaliser, on met en contact 26 gr. du chlorure éther

(1) E. OTT, *Lieb. Ann.*, t. 401, p. 159; 1913.

(2) H. STAUDINGER et S. BEREZA, *D. ch. G.*, t. 42, p. 4908; 1909. — H. STAUDINGER, *D. ch. G.*, t. 44, p. 521; 1911.

bromé en solution dans 200 cc. d'éther sec avec un excès de zinc, puis on chauffe pendant quelque temps. On laisse ensuite refroidir, on ajoute 600 cc. d'éther de pétrole léger pour précipiter le chlorure de zinc et on filtre. La solution ainsi préparée contient une quantité de cétène qui représente un rendement de 34 0/0 du rendement théorique, mais il est impossible de l'extraire en totalité car il se produit une abondante polymérisation au cours des manipulations effectuées en vue de la purification.

2^e *Par dépolymérisation du diéthyldicétocyclobutane-dicarbonate d'éthyle.* — Lorsqu'après avoir effectué la réduction du chlorure-éther bromé au moyen du zinc, on maintient le produit de la réaction sur le bain-marie pendant 4 heures, le cétène se polymérise sous l'influence condensante du bromure de zinc et l'on obtient l'éther diéthyldicétocyclobutanedicarbonique avec un rendement de 80 0/0 :

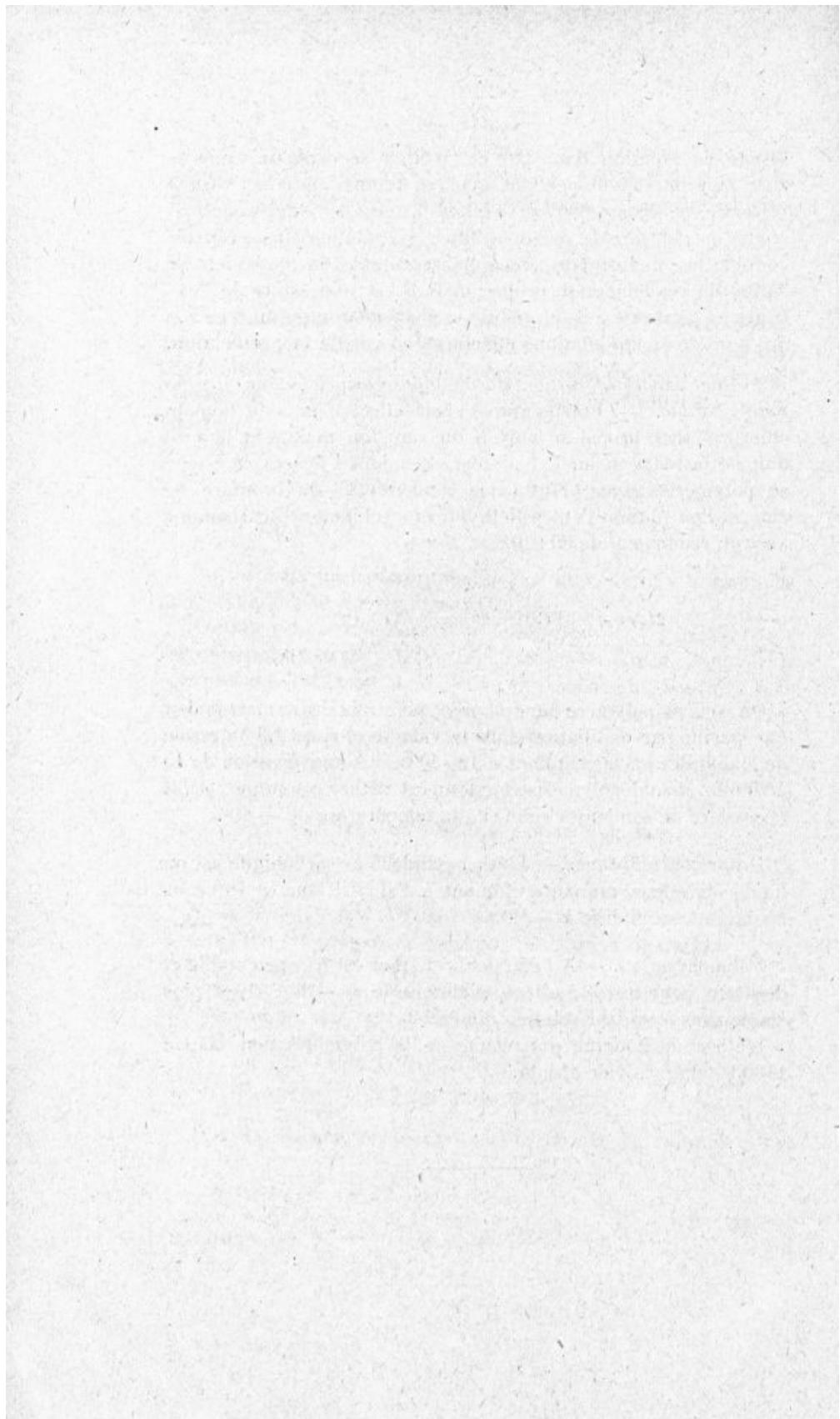


On isole ce polymère par les procédés ordinaires, mais il doit être purifié par distillation dans le vide absolu; quand on essaie de le distiller en le chauffant à 180-200° sous une pression de 15 à 20 mm. il se dépolymérise en donnant l'éther cétonique; il est nécessaire de condenser celui-ci à la température de — 80°.

Propriétés physiques. — L'éther éthylcétène-carbonique est un liquide à odeur piquante, fumant à l'air; il bout à 48° sous 15 mm. et se solidifie à — 58°.

Polymérisation. — A l'état pur, cet éther est très peu stable et doit être, pour rester inaltéré, maintenu vers — 80°: il est plus stable sous forme de solution diluée.

L'éther dicétone qui résulte de la polymérisation bout à 113-116° dans le vide absolu.



DEUXIEME PARTIE

DICÉTÈNES

Le seul composé actuellement connu qui possède deux fois la fonction céténique est le sous-oxyde de carbone de Diels et Wolf, C^3O^2 ou $CO=C=CO$. Il présente avec l'acide malonique les mêmes relations que le cétène proprement dit avec l'acide acétique. On peut même prévoir l'existence d'un monocétène $CO^2H-CH=CO$ intermédiaire entre l'acide et le sous-oxyde ; ce monocétène n'est pas connu, on ne peut mentionner que l'éthersel de son dérivé éthylé déjà décrit sous le nom d'éther éthylcétène-carbonique.

Tous les essais tentés jusqu'ici en vue de préparer d'autres dicétènes ont échoué. Le composé le plus simple susceptible de présenter deux fois dans sa constitution le groupement fonctionnel céténique serait l'oxyde de carbone sous sa forme bimoléculaire $CO=CO$ (1).

Staudinger (2) a effectué une série de recherches en vue de la préparation de cette combinaison. Il s'est adressé au chlorure et au bromure d'oxalyle dans l'espoir que leur réduction par un métal y conduirait :



(1) Il faut remarquer ici que si le composé $CO=CO$ pouvait être obtenu, il ne se comporterait vraisemblablement pas comme anhydride oxalique, car, en fixant les éléments de l'eau, il donnerait comme premier produit d'addition, l'acide glyoxylique $CHO-COOH$.

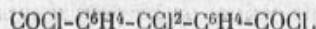
(2) H. STAUDINGER, K. CLAR et CZAKO, *D. ch. G.*, t. 44, p. 1642; 1911. — H. STAUDINGER et E. ANTHES, *D. ch. G.*, t. 46, p. 1426; 1913.

Le chlorure réagit peu sur les métaux ; en présence d'éther le zinc est sans action ; en présence d'éther acétique, la réduction se produit, mais on n'ole que de l'oxyde de carbone. La réduction du bromure d'oxalyle tentée à l'aide du zinc ou du mercure a conduit au même résultat.

Le chlorure reste sans action sur le sodium, l'argent, le magnésium, le mercure à froid ; à 200° au contact de l'argent, il se décompose mais il ne forme que de l'oxyde de carbone. Le bromure est transformé par le potassium en une combinaison qui semble être le dérivé potassique du dioxyacétène $\text{COK}\equiv\text{COK}$.

Si l'oxyde de carbone bimoléculaire prend naissance, il doit donc se dissocier dès la température ordinaire.

Staudinger (1) a également essayé sans succès de préparer le dicétène répondant à la formule de constitution suivante : $\text{CO}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CO}$, en réduisant le chlorure diphenylfumarique par le zinc. Il n'a pas réussi davantage à réduire le dichlorure de l'acide téraphthalique (2) $\text{COCl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$ qui aurait conduit à un cétène correspondant à la quinone, ni le dichlorure de l'acide dichlorodiphénylméthane-dicarbonique :



Sous-oxyde de carbone (3) $\text{O}=\text{C}=\text{CO}$.

Le sous-oxyde de carbone a été découvert en 1906 par Diels et Wolf; ces savants, en soumettant les éthers carbamiques à l'action de l'anhydride phosphorique (4) avaient observé leur trans-

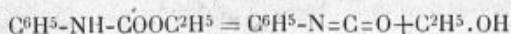
(1) H. STAUDINGER, *Lieb. Ann.*, t. 356, p. 54; 1907.

(2) H. STAUDINGER et K. CLAR, *D. ch. G.*, t. 44, p. 1623; 1911.

(3) O. DIELS et B. WOLF, *D. ch. G.*, t. 39, p. 689; 1905. — A. MICHAEL, *D. ch. G.*, t. 39, p. 1915; 1906. — O. DIELS et G. MEYERHEIM, *D. ch. G.*, t. 40, p. 355; 1907. — O. DIELS et P. BLUMBERG, *D. ch. G.*, t. 41, p. 82; 1908. — H. STAUDINGER et H. W. KLEVER, *ibid.*, p. 906. — A. MICHAEL, *ibid.*, p. 925. — O. DIELS et P. BLUMBERG, *ibid.*, p. 1233. — O. DIELS et O. LALIN, *ibid.*, p. 3426. — H. STAUDINGER et S. BEREZA, *ibid.*, p. 4461. — H. O. JONES et Ch. St. ROBINSON, *Chem. Soc.*, t. 101, p. 935; 1912. — H. STAUDINGER et R. ENDLE, *D. ch. G.*, t. 46, p. 1437; 1913. — E. OTT, *Lieb. Ann.*, t. 401, p. 159; 1913.

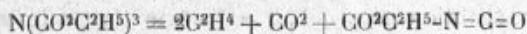
(4) O. DIELS et B. WOLF, *D. ch. G.*, t. 39, p. 686; 1906.

formation en éthers isocyaniques : ainsi, le phénylcarbamate d'éthyle donne naissance à l'isocyanate de phényle :



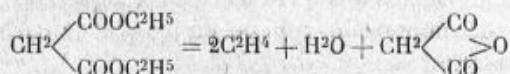
en même temps que l'alcool formé se déshydrate en éthylène.

Sous l'action du même réactif, l'éther nitrilo-tricarbonique subit une décomposition analogue, mais avec destruction d'une fonction acide :

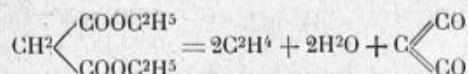


En appliquant cette réaction à l'éther malonique dont la constitution est voisine, Diels et Wolf constatèrent qu'il est décomposé par l'anhydride phosphorique en éthylène et en un gaz d'odeur piquante, qui présente les propriétés d'un anhydride malonique.

On pouvait prévoir soit la formation de l'anhydride malonique réel :



soit celle d'une combinaison exempte d'hydrogène, formée suivant le même mécanisme que les éthers isocyaniques.



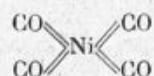
Mais la première hypothèse était inconciliable avec les résultats de la mesure de densité de vapeur, de l'analyse et surtout de la combustion eudiométrique qui s'effectue exactement suivant l'équation :



c'est-à-dire sans variation de volume : le produit était donc exempt d'hydrogène. De plus, ses propriétés, son odeur forte, son instabilité, son point d'ébullition peu élevé, ne s'accordaient pas avec celles qu'on devait attendre d'un anhydride malonique.

Diels et Wolf dénommèrent leur produit d'après sa composition

comparée à celle de l'oxyde de carbone et le rapprochement du nickel-carbonyle :



de C. Langer et F. Quincke ; dans les deux cas, l'union du reste CO à un atome relativement indifférent, C ou Ni, donne lieu à la production de combinaisons peu stables vis-à-vis de la chaleur et douées d'une grande réactivité.

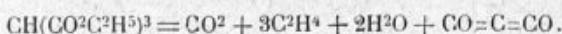
Cette constitution rapprochait en même temps le sous-oxyde de carbone des cétènes que Staudinger venait de découvrir.

Modes de formation. — Le sous-oxyde de carbone se forme :
1° à partir des éthers maloniques. En dehors de l'éther diéthylique, les éthers diméthylique, diphenylique et dibenzyllique de l'acide malonique sont capables, comme l'ont constaté Diels et Meyerheim, de se décomposer sous l'influence de l'anhydride phosphorique avec production de sous-oxyde de carbone.

Il en est de même pour l'éther oxalacétique qui subit tout d'abord la décomposition connue en oxyde de carbone et en éther malonique :



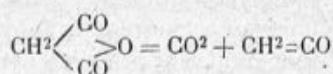
et pour l'éther méthane-tricarbonique :



Cette dernière transformation rappelle dans une certaine mesure celle que subit l'éther nitrilo-tricarbonique.

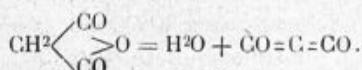
Signalons encore une observation de Jones et Robinson qui ont constaté que la chaleur décompose les dithiomalonates d'éthyle et d'amyle $\text{CH}_2(\text{CO}, \text{SR})_2$ en donnant le sous-oxyde de carbone, mais sous forme polymérisée.

2° à partir du chlorure de malonyl. Nous avons vu (p. 64) que les anhydrides dialcoylmaloniques sont décomposés par la chaleur en anhydride carbonique et dialcoylcétènes. On pouvait donc prévoir que l'anhydride malonique lui-même, s'il était susceptible d'exister, conduirait au cétène proprement dit :



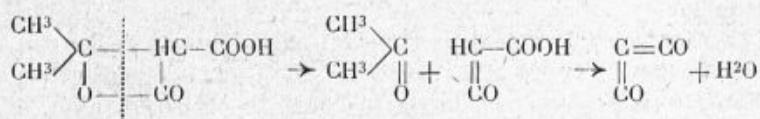
Mais, en réalité, tous les essais tentés en vue de sa préparation n'ont jamais abouti qu'au sous-oxyde de carbone. Staudinger fit réagir, dans ce but, le chlorure de malonyl sur les oxydes d'argent, de zinc, de plomb ou sur le malonate d'argent; même, lorsqu'on traite le chlorure de malonyl par l'oxalate d'argent ou le malonate d'argent par un chlorure d'acide monobasique, ce n'est pas un anhydride mixte de l'acide malonique que l'on obtient, mais du sous-oxyde de carbone.

Il est possible que, dans ces différents cas, il y ait production de l'anhydride malonique vrai qui se décompose aussitôt formé, en donnant naissance au sous-oxyde :



3° à partir de la β -lactone de l'acide β -oxyisopropylmalonique.

Nous devons rapprocher des modes de formation précédents celui que Ott a signalé tout récemment : l'acétone se condense, en présence d'anhydride acétique avec l'acide malonique libre pour donner la lactone de l'acide β -oxyisopropylmalonique (1). Cette β -lactone, lorsqu'on la chauffe, se décompose de façon caractéristique en acétone et en sous-oxyde de carbone :



On a caractérisé le sous-oxyde produit en le transformant en malonanilide ; à la vérité les rendements obtenus sont faibles car une partie se polymérise et une autre donne par hydratation de l'acide malonique.

Modes de préparation. — Le sous-oxyde de carbone peut être préparé : 1° par déshydratation de l'acide malonique. — Diels et Wolf faisaient primitivement réagir l'anhydride phosphorique sur l'éther malonique vers 300° ; le sous-oxyde formé était, après liquéfaction, séparé de l'éthylène formé en même temps par distillation à basse température.

(1) MELDRUM, *Chem. Soc.*: t. 93, p. 601; 1908.

Comme Diels et Meyerheim l'ont observé, par la suite, l'éther malonique peut être remplacé par l'acide que l'anhydride phosphorique déshydrate d'après l'équation :



Le rendement obtenu est de 10 à 12 0/0 de la théorie, c'est-à-dire faible en réalité, mais suffisant pour la pratique, à cause de la simplicité du procédé.

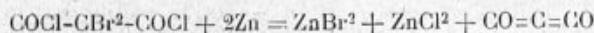
En même temps qu'il se déhydrate, l'acide malonique subit sa décomposition habituelle par la chaleur en anhydride carbonique et acide acétique; cette décomposition prédomine. L'anhydride carbonique se dégage avec le cétène; quant à l'acide acétique, l'anhydride phosphorique le transforme en partie en produits de condensation avancée.

L'opération est conduite de la façon suivante : on pulvérise 20 gr. d'acide malonique desséché avec soin, on le broie au mortier avec 2 fois son poids de sable de mer calciné, puis on dessèche de nouveau. Ce mélange, immédiatement avant de procéder à la préparation, est introduit dans un flacon avec 200 gr. d'anhydride phosphorique; on agite le tout, puis on l'introduit dans un ballon spacieux relié à une éprouvette à dessécher remplie de chaux vive, puis à un récipient refroidi par l'air liquide.

On fait alors le vide dans l'appareil jusqu'à une pression voisine de 0^{mm},1 à 0^{mm},2 et on porte le ballon à la température de 150-150°. Assez rapidement, le mélange se colore en brun, le sous-oxyde se dégage et vient se condenser dans le récipient refroidi où il se solidifie. Quand l'opération est terminée, on retire le récipient de l'air liquide et, après l'avoir mis en relation avec un tube en U refroidi à — 40°, on le laisse se réchauffer lentement; si le sous-oxyde contient de l'anhydride carbonique, celui-ci, plus volatil, se dégage d'abord et traverse le récipient refroidi sans se liquéfier, après quoi le sous-oxyde distille et s'y condense. On peut ensuite le purifier par de nouveaux traitements semblables. La présence d'une proportion assez forte d'anhydride carbonique rend la purification difficile; l'acide acétique a le grave inconvénient de faciliter la décomposition spontanée; le passage sur la chaux débarrasse le sous-oxyde de la plus grande partie de ces impuretés.

40 gr. d'acide malonique fournissent 3 gr. de sous-oxyde pur.

2^e Par réduction du chlorure de dibromomalonyl. Staudinger, après avoir préparé le bromure de dibromomalonyl par addition du bromé au sous-oxyde de carbone, avait constaté que le zinc réagit sur sa solution éthérée en régénérant le sous-oxyde. Plus tard, il obtint le chlorure correspondant par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide dibromomalonique ; ce chlorure est facilement réduit par le zinc en présence d'éther ou d'éther acétique



La réaction est aisée et donne un rendement de 80 0/0 en solution éthérée et de 40 à 50 0/0 en solution dans l'éther acétique.

Propriétés physiques. — A la température ordinaire, le sous-oxyde de carbone est un gaz incolore, d'odeur insupportable rappelant l'acroléine et les sénevols ; il irrite fortement les yeux, les organes respiratoires et provoque des suffocations.

Il est facilement liquéfiable en un liquide incolore bouillant à + 7° sous 761 mm. ; il se solidifie dans l'air liquide en grands cristaux groupés en masses rayonnées ; son point de fusion déterminé au moyen d'un thermomètre à pentane est de 107-108°.

A l'état liquide, il donne $D_0 = 1.1137$, $D_{-12} = 1.1135$, $D_{-1.2} = 1.116$ et son indice de réfraction est pour la raie D $n_b^o = 1.45384$ et pour les raies α et γ de l'hydrogène $n_a^o = 1.45$ et $n_\gamma^o = 1.47354$.

Propriétés chimiques. — Au point de vue des transformations auxquelles il se prête, le sous-oxyde de carbone est un cétène et il se range plus près du cétène proprement dit que des cétènes disubstitués.

L'eau le transforme en acide malonique, l'ammoniaque en diamide malonique et une solution éthérée d'aniline réagit déjà au-dessous de 0° en donnant naissance à la dianilide malonique.

A la température de l'air liquide, il fixe deux molécules d'acide chlorhydrique avec formation du chlorure de malonyl :



Il ne s'oxyde pas spontanément ; il brûle à l'air, au contact

d'un corps enflammé, avec une flamme fuligineuse bordée de bleu foncé.

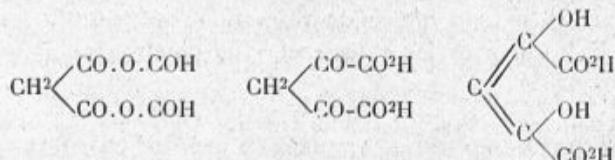
Il est capable, comme le diphenylcétène, de donner des combinaisons d'addition avec certains acides organiques. Même à très basse température, l'acide formique pur est décomposé par le sous-oxyde de carbone pris non dilué :



Mais si l'on opère vers — 40° à — 50° en employant le sous-oxyde sous forme de solution dans l'anhydride sulfureux qui le dissout sans l'altérer, l'acide formique s'y combine lentement en donnant un produit d'addition, $\text{C}^3\text{O}^2 + 2\text{H.COOH}$, en feuillets incolores qu'on peut faire recristalliser dans le méthylal, l'éther de pétrole, l'acide formique, le chlorure d'acétyle; ce composé chauffé, fond vers 78° en se colorant et en dégageant des gaz; si l'on continue de chauffer, il se solidifie vers 100-110°, puis, il subit une nouvel'e fusion à 133-134° c'est-à-dire au point de fusion de l'acide malonique lui-même. Cette décomposition donne lieu à la production d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique, de sous-oxyde de carbone, d'acide formique et d'acide malonique.

L'eau dédouble totalement ce produit d'addition en acides formique et malonique.

Diels et Lalin envisagent, pour ce composé, les trois formules de constitution suivantes :



ils admettent que la plus vraisemblable est la troisième où se retrouvent les deux doubles liaisons déjà existantes dans le sous-oxyde et qui serait mieux en accord avec le fait de la dissociation de cette combinaison par la chaleur en acide formique et sous-oxyde.

Si on remplace l'acide formique par l'acide acétique, on obtient une combinaison huileuse peu stable, qui se décompose à la température ordinaire sous un vide élevé en donnant de l'anhydride acétique et un produit liquide, qui se dissout dans l'eau avec échauffement en se transformant en acide malonique. La constitution de ce produit d'addition n'est pas encore établie.

Le sous-oxyde de carbone ne contracte combinaison ni avec la quinone, ni avec la benzylidène-aniline, ni avec la quinoléine.

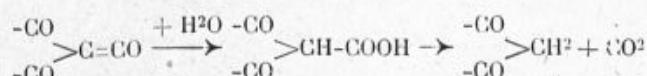
Polymérisation. — Le sous-oxyde n'est stable qu'à basse température. A 0°, il se transforme dans l'espace de quelques jours en un produit rouge noir; il est cependant possible parfois de le conserver inaltéré à cette température, ce qui semble indiquer que sa polymérisation peut être catalysée par une impureté.

A la température ordinaire, la transformation est assez rapide; abandonné à lui-même en tube scellé, il jaunit peu à peu en laissant déposer des flocons jaunâtres dont la teinte va en se fonçant; finalement, il est transformé en une substance solide qui, si on la broie, donne une poudre noire et, à l'analyse, n'apparaît pas comme une combinaison définie. Abandonné à l'air, ce polymère augmente d'abord de poids à la suite d'une fixation d'eau, puis au bout de quelque temps, son poids diminue en même temps qu'il y a dégagement d'anhydride carbonique. Si on le traite par une petite quantité d'eau, il s'échauffe, de l'acide carbonique est mis en liberté et on obtient une solution de couleur rouge-éosine.

La polymérisation, réalisée à 37°, est beaucoup plus rapide et donne un produit très dur, rouge noir, contenant 75,33 0/0 de carbone, qui n'est plus soluble dans l'eau qu'en partie.

Lorsqu'on abandonne à elle-même une quantité assez considérable de sous-oxyde, la polymérisation s'effectue avec un dégagement de chaleur tel qu'il y a en même temps décomposition partielle avec mise en liberté d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique; le polymère obtenu, de composition variable d'ailleurs, possède alors une teneur en carbone plus forte que celle du sous-oxyde.

La difficulté d'extraire de ces produits une combinaison bien définie n'a pas encore permis d'obtenir d'indication sur leur constitution. Toutefois, le mode d'action de l'eau tend à faire admettre dans le produit polymérisé l'existence d'un groupement analogue à celui qui existe déjà dans le sous-oxyde :



Le polymère formé à basse température semble, d'ailleurs, se dédoubler sous l'influence de la chaleur. Chauffé par doses de 1 à 2 gr. dans le vide à une température voisine du rouge sombre,

il régénère le sous-oxyde en proportion notable en même temps qu'une décomposition a lieu avec production d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone; il reste un résidu solide très pauvre en oxygène.

Il est possible que ces divers produits de polymérisation présentent quelque analogie avec les sous-oxydes de carbone préparés par Brodie (1) et Berthelot (2) en soumettant l'oxyde de carbone à l'effluve électrique.

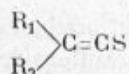
(1) BRODIE, *Lieb. Ann.*, t. **169**, p. 270, ; *Proc. Roy. Soc.*, t. **21**, p. 245.

(2) BERTHELOT, *Ann. Chim. et Phys.* (5), t. **10**, p. 72; *Bull. Soc. chim.* (2), t. **26**, p. 101.

TROISIÈME PARTIE

THIOCÉTÈNES

On n'a encore réussi à préparer jusqu'ici aucun thiocétène simple répondant à la constitution :



Les combinaisons de ce type correspondent aux éthers isosulfocyaniques ou alcoylthiocarbimides $R-N=C=S$, comme les cétènes oxygénés correspondent aux éthers isocyaniques $R-N=C=O$.

Les éthers $R-N=C=S$ prennent naissance, comme l'ont montré Michael et Palmer (1), par l'action du pentasulfure de phosphore sur les éthers isocyaniques :



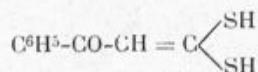
On pouvait espérer transformer de même les cétènes oxygénés en thiocétènes : mais l'essai d'application de cette réaction au diphenylcétène n'a fourni à Staudinger (2) aucun résultat positif.

On ne peut actuellement rattacher à la classe des thiocétènes que de rares représentants tels que la *méthyldimercaptovinylcétone* et le *sous-sulfure de carbone*.

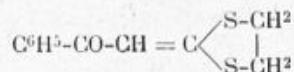
(1) MICHAEL et PALMER, *American chemical Journal*, t. 6, p. 258.

(2) STAUDINGER, *Lieb. Ann.*, t. 356, p. 55; 1907.

La première a été préparée par Kelber (1) en faisant réagir le sulfure de carbone, en présence de potasse, sur l'acétophénone; la constitution qu'il lui attribue est la suivante :



et tend à la faire considérer comme un sulfhydrate de thiocétène. Cette constitution est basée sur le fait que l'éther éthylénique de la cétone :



fournit par réduction de l'éthylphénylcétone et de l'éthylène-mercaptopan.

Le sous-sulfure de carbone est regardé comme l'analogie du sous-oxyde par Stock et Prætorius qui lui attribuent la constitution suivante : CS=C=CS .

Il ne semble pas exister de combinaison CS=C=CS qui correspondrait à CO=CO . Le monosulfure de carbone a déjà fait l'objet d'un grand nombre de travaux, mais on ignore tout de son degré de polymérisation et de sa constitution.

Sous-sulfure de carbone (2) CS=C=CS .

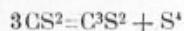
Le sous-sulfure de carbone a été découvert par von Lengyel qui le désigna sous le nom de *disulfure de tricarbonium*; d'après la formule C_3S^2 qui correspondait aux résultats de l'analyse et de la détermination de poids moléculaire. Il le préparait par l'action de l'arc électrique éclatant entre électrodes de charbon au sein de la vapeur de sulfure de carbone et il l'isolait de la solution sulfocarbonique sous forme d'un liquide d'odeur piquante insupportable se polymérisant facilement et fournissant avec le brome un bromure solide de formule $\text{C}_3\text{S}^2\text{Br}^6$. Son étude a été reprise plus récemment par A. Stock et P. Prætorius qui lui ont attribué son nom actuel.

(1) KELBER, *D. ch. G.*, t. 43, p. 1252; 1910. — KELBER et SCHWARZ, *D. ch. G.*, t. 44, p. 1693; 1911; t. 45, p. 137; 1912.

(2) Von LENGYEL, *D. ch. G.*, t. 26, p. 2960; 1893. — A. STOCK et P. PRÆTORIUS, *D. ch. G.*, t. 45, p. 3569; 1912.

Modes de formation et de préparation. — Le sous-sulfure de carbone peut être obtenu :

1^o *Par l'action de la chaleur sur le sulfure CS².* La chaleur seule est capable de faire subir au bisulfure de carbone une dissociation qui conduit au sous-sulfure :



L'opération est effectuée dans un appareil semblable à celui qu'on emploie pour la préparation du diphenyle, dont la partie chauffée est constituée par un tube de quartz. Le vide étant tout d'abord établi dans l'appareil, on constate que la vapeur de sulfure de carbone ne commence à se transformer que vers 900°, on obtient les meilleurs rendements en sous-sulfure vers 1000-1100°; à température plus élevée, il ne s'en forme plus.

Si l'on introduit dans le tube de quartz un métal facilement sulfurable, tel que le fer, le sous-sulfure prend naissance à température plus basse, vers 800°, mais le métal devient rapidement inactif par suite de sa sulfuration superficielle et la transformation s'arrête.

2^o *Par l'action de l'arc électrique.* — Le procédé de von Lenngyel consistait à soumettre à l'action de l'arc la vapeur du sulfure CS²; Stock et Praetorius ont constaté que le sous-sulfure se formait encore quand l'arc éclatait entre électrodes de graphite au sein même du liquide et que les rendements s'en trouvaient augmentés. Dans les deux cas, le sous-sulfure semble résulter d'une dissociation du sulfure CS² comparable à celle que produit la chaleur seule. En vue d'utiliser les propriétés réductrices des métaux et de rendre ceux-ci aussi actifs que possible, Stock et Praetorius ont étudié l'action exercée sur le sulfure CS² liquide par l'arc entre des électrodes formées l'une de graphite et l'autre du métal essayé; celui-ci se trouvait ainsi amené à un grand état de division et sous une forme particulièrement propre à exercer son action. Le bismuth, le plomb, l'étain, l'antimoine, le cadmium, le zinc se sulfurent, dans ces conditions, en même temps que le composé C₃S² prend naissance. Les meilleurs rendements en sous-sulfure, pour un même poids de métal pulvérisé ont été obtenus avec le zinc et avec l'antimoine additionné de graphite. L'arsenic donne de bons rendements, mais il fournit en même temps de l'arsenic jaune qui souille la solution. D'autres

métaux tels que le cuivre, le fer et l'aluminium fournissent peu de sous-sulfure.

Les rendements obtenus sont d'autant meilleurs que le métal employé est moins volatil, ou le devient moins par addition de graphite : ainsi le plus actif est l'antimoine à 7 0/0 de graphite qui fournit 160 milligr. de sous-sulfure, à l'heure, pour 3^{gr},1 de métal volatilisé.

L'opération est conduite de la façon suivante : dans un ballon entièrement plongé dans l'eau froide on introduit 750 cc. de sulfure CS² pur. Le ballon est muni d'un bouchon portant, avec un tube permettant d'amener un courant d'anhydride carbonique, les deux électrodes, une cathode de graphite placée en bas et l'anode formée d'un mélange aggloméré d'antimoine et de graphite placée au-dessus.

Après avoir purgé d'air l'appareil en faisant passer lentement l'anhydride carbonique, on fait éclater l'arc, la tension étant de 110 volts et l'intensité de 10 à 15 ampères. Le liquide est bientôt rendu opaque par suite de la pulvérisation d'antimoine et de carbone. On poursuit l'opération en remplaçant plusieurs fois l'anode.

Le sulfure CS² primitif fait finalement place à un liquide brun rouge d'odeur très piquante. On le filtre, puis, afin de le purifier du soufre et de divers polysulfures de carbone, on l'agitie avec 200 gr. de mercure en présence d'une petite quantité d'anhydride phosphorique. On concentre ensuite au bain-marie pour avoir une solution contenant 1 0/0 de sous-sulfure; celle-ci peut être conservée pendant plusieurs semaines si on la maintient à l'obscurité.

En vue de l'isolement du sous-sulfure, la solution est soumise à un nouveau traitement par le mercure et l'anhydride phosphorique, on la concentre au bain-marie jusqu'au 1/5, puis on l'expose au vide qui élimine la totalité du sulfure. Le produit de cette évaporation est alors distillé dans le vide en utilisant un récipient refroidi à — 40° par l'ammoniaque liquide qui condense le sous-sulfure .

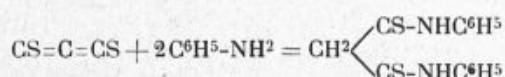
Propriétés physiques. — Le sous-sulfure C³S² est, à la température ordinaire, un liquide rouge, fortement réfringent, se solidifiant par le refroidissement en une masse solide jaune rouge fusible à — 0°5. Il se volatilise assez rapidement à la température ordinaire; il se décompose à température supérieure à 90°.

Il est soluble sans altération dans le sulfure de carbone et dans le benzène; l'alcool le dissout, mais en l'altérant.

Propriétés chimiques. — Le sous-sulfure de carbone se polymérisé aisément. Ses solutions sulfocarboniques, aux concentrations supérieures à 10/0, sont instables et laissent déposer un produit noir qui se forme très rapidement à chaud.

Le produit pur, abandonné à lui-même, noircit, puis se trouble après quelques heures; à 100°, il se transforme en quelques minutes en une masse noire sans séparation de sulfure CS². Ce produit de transformation n'est pas modifié par l'eau, la soude, l'acide chlorhydrique, ou l'eau de chlore; chauffé sous pression réduite, il donne du sulfure de carbone et un résidu carboné stable au rouge sombre et contenant encore du soufre.

En solution benzénique, le sous-sulfure de carbone réagit sur l'aniline avec formation de la *dithiomalonanilide* identique au produit obtenu par Reissert (1) en traitant la dianilide malonique par le pentasulfure de phosphore :



Cette dernière réaction ainsi que les propriétés physiques du sous-sulfure et la facilité de sa polymérisation le rapprochent étroitement du sous-oxyde.

(1) REISSERT, *D. ch. G.*, t. 39, p. 3298; 1906.

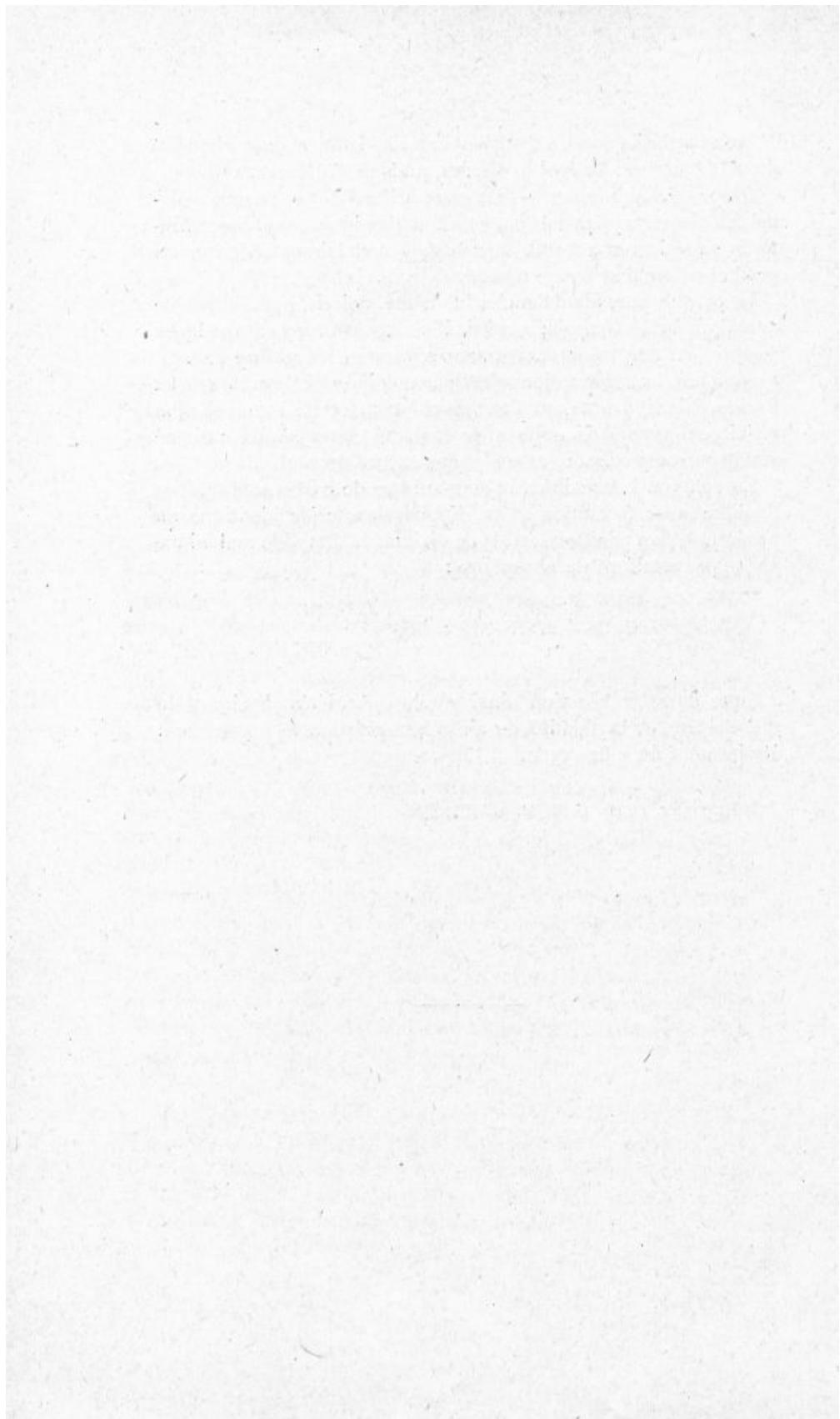


TABLE DES MATIÈRES

	Pages.
INTRODUCTION	1

PREMIÈRE PARTIE

MONOCÉTÈNES

CHAPITRE PREMIER

Préparation des cétènes. — Leurs caractères généraux.

I. Préparation des cétènes	11
II. Propriétés physiques des cétènes	16
III. Propriétés chimiques des cétènes	17
Action de la chaleur sur les cétènes	18
Réactions d'addition simple des cétènes	19
A. — Action des corps simples.	
Action des halogènes	20
Action de l'oxygène	20
B. — Action des composés minéraux.	
Action des hydrazides	22
Action de l'eau	23
Action de l'eau oxygénée	24
Action de l'hydrogène sulfuré	24
Action de l'ammoniaque	24
Action de l'acide azothydrique	25
C. — Action des composés organiques.	
Action des alcools	26
Action des phénols	27
Action des acides	27
Action des amines et des hydrazines	29
Action des amides	30
Action de l'acide cyanhydrique	31
Action des organomagnésiens	32
Action de l'éther malonique	33
Réactions d'addition des cétènes aux composés non saturés	33

CHAPITRE II

Polymérisation des cétènes.

	Pages.
I. Modes de formation des polymères des cétènes.	
Polymérisation directe des cétènes.	37
Action de la chaleur sur certains chlorures d'acides	39
Action des bases tertiaires sur les chlorures d'acides.	40
II. Propriétés des polymères des cétènes.	41
§ 1. Dérivés du cyclobutane.	
A. — Propriétés chimiques.	
Action de la chaleur	42
Action de l'Hydrogène.	43
Action du brome	43
Action de l'eau	43
Action de l'alcool	44
Action des alcalis.	44
Action de l'ammoniaque.	45
Action de la phénylhydrazine et de la semicarbazide.	47
B. — Constitution des combinaisons du groupe du cyclobutane.	47
§ 2. Dérivés du groupe de la pyrone.	52

CHAPITRE III

Le cétène et ses dérivés monosubstitués.

Cétène	54
Méthycétène.	59
Ethylcétène.	60
Phénylcétène.	60

CHAPITRE IV

Préparation et réactions d'addition des dérivés bisubstitués du cétène.

I. Préparation des dérivés bisubstitués du cétène.	63
II. Réactions d'addition des dérivés bisubstitués du cétène	67
§ 1. Addition à la double liaison C = O	67
A. — Cas des composés monocarbonylés.	
Aldehydes à fonction simple.	70
Aldehydes à fonction complexe	71
Cétones cycliques à chaîne latérale saturée	73
Cétones non saturées	74
B. — Cas des composés dicarbonylés.	
Monolactones dérivées des quinones.	81
Dilactones dérivées des quinones.	85
§ 2. Addition à la double liaison C = N	87
A. — Addition des cétènes aux imines.	87
Addition des cétènes aux imines dérivées des amines acycliques.	87

	Pages.
Addition des cétènes aux imines dérivées des amines phénoliques	92
B. — Addition des cétènes aux bases cycliques	93
Bases diméthylcéténiques	94
Bases diphenylcéténiques	97
§ 3. Addition à la double liaison N = O	99

CHAPITRE V

Dérivés bisubstitués du cétène.

Diméthylcétène	102
Diéthylcétène	106
Méthylphénylcétène	108
Diphénylcétène	109
Diphénylène-cétène	116
Ethylchlorocétène	117
Méthylbromocétène	118
Éther éthylcétène-carbonique	118

DEUXIÈME PARTIE

DICÉTÈNES

Sous-oxyde de carbone	122
---------------------------------	-----

TROISIÈME PARTIE

THIOCÉTÈNES

Sous-sulfure de carbone	132
-----------------------------------	-----



Paris. — Imp. PAUL DUPONT (Cl.). THOUZELLIER, D^r. 32.1.14.

