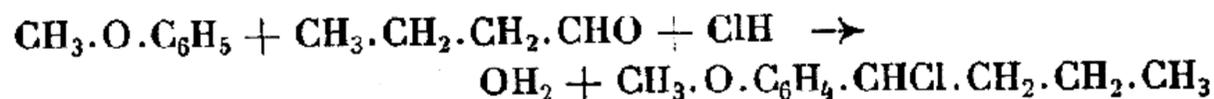


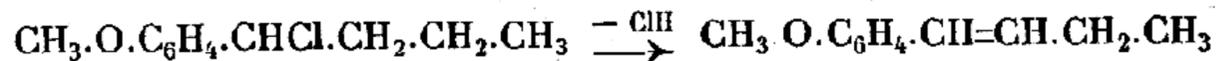
Beaucoup plus facilement accessible que le dérivé chloropropylé, le dérivé α -chlorobutylé de l'anisol se prépare avec un rendement de 30 0/0 en saturant par le gaz chlorhydrique un mélange d'anisol, de butanal et d'acide chlorhydrique concentré. Il se forme, dans ces conditions, très peu de dérivés du diphenylméthane. Les rendements sont meilleurs et atteignent 50 0/0 en opérant en présence d'acide phosphorique. Comme dans les chloroalcoylations précédentes, on obtient un produit constitué surtout par l'isomère para.

Préparation du para-méthoxy- α -chlorobutylbenzène.



Un mélange bien agité de 220 g. d'anisol, 144 g. de butanal, 150 g. d'acide chlorhydrique concentré et 50 g. d'acide phosphorique à 60° B est saturé à 5° par un courant de gaz chlorhydrique. Le produit est ensuite traité par la glace, extrait à l'éther de pétrole, lavé soigneusement à l'eau glacée et séché rapidement par agitation avec du sulfate de sodium.

Déchlorhydratation, passage au para-méthoxy Δ_1 -buténylbenzène (C₁₁H₁₄O):



Traité par la pyridine suivant la technique déjà indiquée, le produit obtenu dans la préparation précédente fournit 120 g. de buténylanisol brut bouillant de 120 à 130° sous 16 mm.

215 g. de ce produit, soumis à une distillation fractionnée, ont donné les fractions suivantes :

	Eb ₁₆	Poids	n _D ¹⁸
(1)	120°-124°	14 g.	1,5450
(2)	124°-125°	65	1,5516
(3)	125°-126°	24	1,5528
(4)	126°-127°	33	1,5528
(5)	127°-127°,5	65	1,5528
(6)	128°-129°	4	1,5510

Les fractions (3), (4) et (5) sont constituées par du para-méthoxy- Δ_1 -buténylbenzène sensiblement pur et se solidifiant vers 10°. Par oxydation, elles fournissent seulement de l'acide anisique.

La deuxième fraction ne se solidifie qu'au-dessous de 0° et, de même que la première, elle donne par oxydation un mélange d'acide anisique et d'acide ortho-méthoxybenzoïque.

Par cristallisations successives, on arrive à extraire de la totalité du produit environ 140 g. de para-méthoxy Δ_1 -buténylbenzène pur qui présente les constantes suivantes :

$$F. : 19°,5 \quad \text{Eb}_{16} : 127° \quad n_{\text{D}}^{20} = 1,5530 \quad d_4^{20} = 0,972 \quad (11)$$

(11) MOUREU et CHAUVET qui ont préparé ce corps à partir de l'aldéhyde anisique indiquent comme point de fusion 17°, C. R., 1897, 124. 405.

Il fixe le brome pour donner un dérivé dibromé : C₁₁H₁₄OBr₂, fondant à 75-76°.

Analyse du dérivé dibrome.

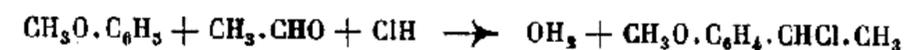
Trouvé Br 51,80

Calculé pour C₁₁H₁₄OBr₂, Br 51,94

N° 19. — Sur la chloroalcoylation des éthers-oxydes phénoliques (2° mémoire). Synthèses de vinyanisols et de dérivés des méthoxy-(α -hydroxy)-éthylbenzènes ; par Raymond QUELET.

(5.7.1939.)

La réaction de chloroéthylation de l'anisol :



s'applique aux éthers-oxydes dérivant des phénols homologues. Réalisée avec les crésolates de méthyle et avec l'éther méthylique de thymol, elle fournit les α -chloroéthylanisols correspondants avec des rendements variant de 30 à 50 0/0.

Dans ce mémoire, on étudie quelques propriétés de ces chlorures et leur utilisation pour la synthèse d'homologues du vinyanisol, d'esters acétiques et d'éthers-oxydes dérivant des méthoxy-(α -hydroxy)éthylbenzènes.

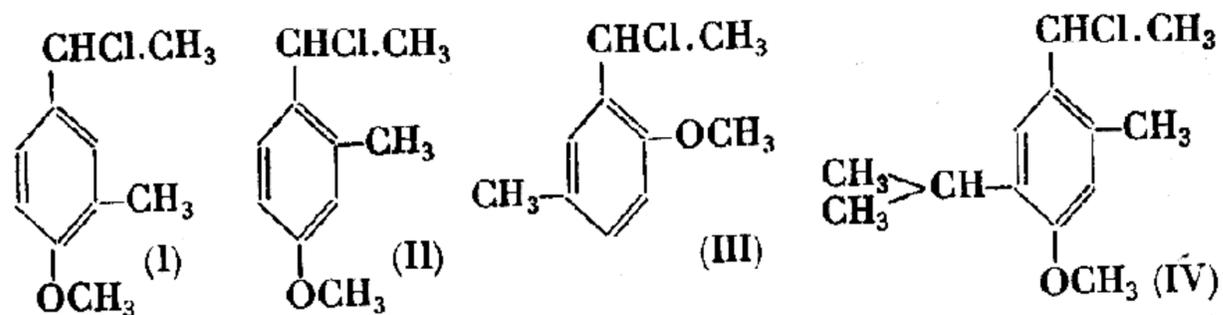
J'ai déjà signalé dans de courtes notes (1) qu'il était possible de préparer synthétiquement les dérivés chloroéthylés des homologues de l'anisol en condensant ceux-ci avec l'éthanal en milieu chlorhydrique. La méthode utilisée, consistant à saturer par le gaz chlorhydrique un mélange d'éther-oxyde phénolique, de paraldehyde acétique, de chlorure de zinc en solution aqueuse et d'éther de pétrole, est d'une application très délicate. Le chlorure de zinc, s'il augmente la vitesse de la réaction favorise aussi les condensations supérieures et, en particulier, la formation de dérivés du diméthoxy α -méthyl diphenylméthane. Les résultats obtenus sont, par suite, très irréguliers et seul un opérateur ayant une grande expérience de ces condensations est capable de réaliser la préparation dans de bonnes conditions.

L'addition de chlorure de zinc est donc nuisible et la meilleure méthode de réalisation de la condensation envisagée est celle qui a été décrite dans le précédent mémoire au sujet de la chloroéthylation de l'anisol et consistant à saturer par le gaz chlorhydrique, à une température assez basse, un mélange d'éther-oxyde phénolique, de paraldehyde et d'acide chlorhydrique ordinaire.

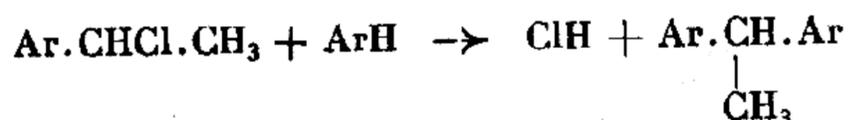
La réaction, appliquée ainsi aux crésolates de méthyle et à l'éther méthylique du thymol engendre les dérivés chloroéthylés correspondants avec des rendements variant de 30 à 60 0/0. La substitution s'effectue en para ou, à défaut, en ortho de la fonction éther-oxyde ; on obtient, à partir de l'ortho-crésolate de méthyle : le méthoxy-4 méthyl-3 α -chloroéthylbenzène (I) ; à partir du méta-

(1) R. QUELET. C. R., 1934, 199, 150 ; Bull. Soc. Chim., 1934, 1, 905.

crésolate : le méthoxy-4 méthyl-2 α -chloroéthylbenzène (II) ; à partir du para-crésolate le méthoxy-2-méthyl-5- α -chloro-éthylbenzène (III) ; enfin le thymate de méthyle donne le méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 α -chloroéthylbenzène (IV).



Dans tous les cas, il est impossible d'empêcher la formation de proportions notables de dérivés du diméthoxy α -méthyl-diphénylméthane provenant de la réaction secondaire :



qui se produit entre le chlorure formé et l'éther phénolique non transformé.

Les chlorures obtenus, comme celui qui dérive de l'anisol, sont extrêmement actifs et, par suite, très instables. Ils sont indistillables et se condensent très facilement sur eux-mêmes en donnant des résines. Ils doivent être utilisés immédiatement à l'état brut, après extraction à l'éther de pétrole et lavage à l'eau glacée, car même en milieu aqueux, ils se résinifient en quelques heures à la température ordinaire.

Comme pour les dérivés chlorométhylés (2) l'activité de ces corps dépend essentiellement de la position des substituants. Les deux derniers, dans lesquels $-\text{OCH}_3$ est voisin de la chaîne chlorée, sont relativement beaucoup plus stables que les chlorures para-méthoxylés. Celui qui dérive du méta-crésolate est le plus actif de tous et sa préparation, en raison des risques de résinification, est plus délicate à conduire que celle des autres.

Traités par la pyridine, ces chlorures se comportent comme le para-méthoxy α -chloroéthylbenzène et donnent quantitativement les méthoxystyrolènes correspondants. Les composés vinyliques que j'ai préparés par cette méthode sont des liquides plus stables que le para-méthoxystyrolène : celui qui dérive du méta-crésolate de méthyle ne commence à se résinifier qu'après quelques mois ; les autres peuvent être conservés plusieurs années.

D'une façon générale, la déchlorhydratation des méthoxy α -chloroéthylbenzènes s'effectue avec une extrême facilité sous l'action de tous les réactifs alcalins, et il n'est pas possible de préparer dans de bonnes conditions les alcools secondaires correspondants par saponification directe. Par exemple, la soude et la potasse en

(2) R. QUELET, J. ALLARD, J. DUCASSE et M^{lle} GERMAIN. *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1093.

solution aqueuse ne donnent pas trace de méthoxy (α -hydroxy)éthylbenzène quand on les chauffe avec le dérivé chloroéthylé de l'anisol : on obtient un peu de vinylanisole et surtout des résines.

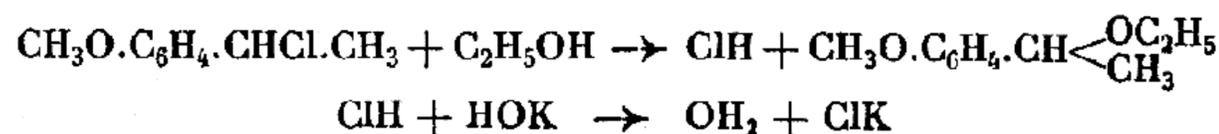
En chauffant ce même chlorure avec une solution de carbonate de sodium, on observe un dégagement rapide de CO_2 , mais le produit de la réaction est constitué presque entièrement par le dérivé éthylénique.

L'action du zinc en milieu alcoolique provoque également une élimination d'acide chlorhydrique avec création d'une double liaison : cette réaction assez inattendue a été observée en traitant le dérivé chloroéthylé de l'anisol par le zinc en poudre et l'alcool méthylique : on a obtenu seulement des traces d'éthylanisol, 20 0/0 de méthoxystyrolène, un peu d'(α -méthoxy)-éthylanisol et surtout des résines.

Un procédé de saponification plus efficace est celui qui consiste à chauffer les chlorures avec une solution hydroacétonique de potasse mais, là encore, on n'empêche pas totalement la déchlorhydratation qui engendre une notable proportion de dérivé vinylique.

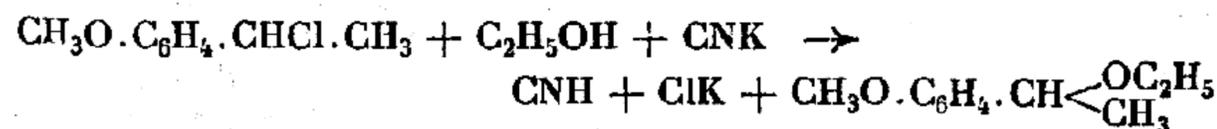
On ne peut songer à effectuer l'hydrolyse en traitant par les bases en milieu hydroalcoolique car il se produit une autre réaction devenant quantitative dès que la concentration en alcool atteint 80 0/0 et qui fournit l'éther éthylique du carbinol attendu.

Cette réaction, qui s'observe également avec la plupart des chlorures benzyliques est le résultat des deux transformations consécutives :



En effet, les chlorures étudiés échangent directement leur chlore contre un radical alcoxy quand on les chauffe avec les alcools. La réaction est assez rapide avec les alcools méthylique et éthylique, mais elle est réversible et ne donne de bons rendements qu'en présence d'un grand excès d'alcool ; en présence de potasse elle est très rapide et fortement exothermique et constitue une excellente méthode de préparation des éthers-oxydes méthylique et éthylique des méthoxy (α -hydroxy)-éthylbenzènes.

Un réactif alcalin quelconque, employé en milieu alcoolique conduit au même résultat. En particulier, en cherchant à préparer le nitrile para-méthoxy- α -méthyl-benzylique par la méthode classique à partir de l' α -chloro éthylanisol, j'ai obtenu quantitativement l'éther-oxyde :

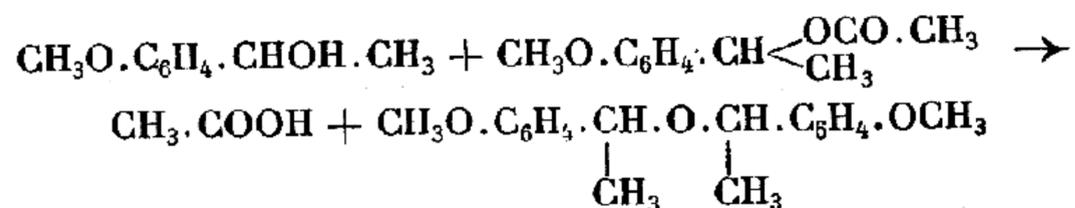
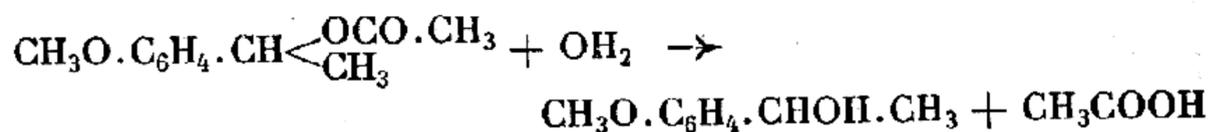


De même, Ducasse (3) a observé une transformation identique avec une solution hydro-alcoolique d'hexaméthylène-tétramine.

(3) J. DUCASSE. Thèse, Sciences, Paris, 1937, p. 67.

La seule méthode permettant de passer dans de bonnes conditions du chlorure à l'alcool secondaire correspondant est celle que nous avons déjà utilisée pour la préparation des alcools méthoxybenzyliques à partir des dérivés chlorométhylés des éthers-oxydes phénoliques (4). Elle consiste à passer par l'intermédiaire des esters acétiques qui se laissent convenablement saponifier par la potasse en solution hydro-alcoolique.

Les esters acétiques s'obtiennent en traitant le produit brut de la chloroéthylation par l'acétate de sodium en solution acétique. La réaction qui s'effectue déjà à la température ordinaire est très rapide à la température d'ébullition du mélange. Un chauffage d'une durée de 1/4 d'heure à 100° suffit pour la rendre totale; il importe de ne pas prolonger l'ébullition car il se forme des produits supérieurs, l'ester se transformant surtout en éther-oxyde symétrique à la suite, vraisemblablement, d'une hydrolyse suivie d'une double décomposition :



Les produits, en effet, renferment une certaine proportion d'eau, car en raison des risques de résinification on ne peut songer à dessécher convenablement le mélange provenant de la chloroéthylation. L'hypothèse émise se trouve d'ailleurs confirmée par l'expérience: si l'on chauffe l'ester avec de l'eau on n'obtient que des traces d'alcool, le produit principal étant constitué par l'éther symétrique.

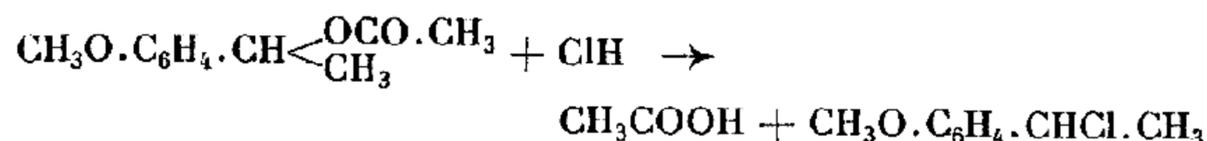
Les esters acétiques qui ont été préparés sont beaucoup plus stables que les chlorures d'où ils dérivent; néanmoins, en milieu anhydre, ils se condensent lentement sur eux-mêmes en libérant de l'acide acétique et on ne peut les distiller sous pression réduite que s'ils viennent d'être lavés et à la condition de n'opérer que sur une quantité assez faible. Lorsque la distillation se prolonge, on observe un départ d'acide acétique accompagné d'une résinification.

Pour cette raison, lorsqu'on se propose de préparer les alcools correspondants, il ne faut pas essayer d'isoler les esters, mais saponifier directement par la potasse hydroalcoolique le produit brut provenant du traitement à l'acétate de sodium.

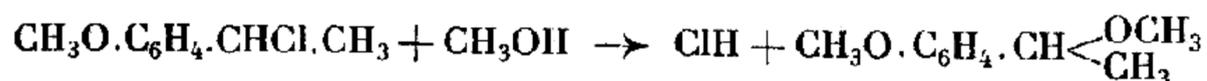
Je signalerai encore une réaction assez particulière de ces esters acétiques: lorsqu'on les chauffe avec l'alcool méthylique, en présence d'une trace d'acide chlorhydrique, ils se transforment quantitativement en donnant les éthers méthyliques des carbinols d'où

(4) R. QUELET et J. ALLARD. *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 1794.

ils dérivent. Il y a d'abord double décomposition entre l'acétate et l'acide chlorhydrique et formation d'une petite quantité du dérivé α -chloroéthylé :



Ce dernier se trouvant en présence d'alcool méthylique réagit aussitôt pour donner l'éther méthylique en régénérant ClH :



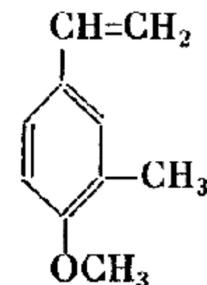
Les alcools secondaires que l'on peut préparer à partir des dérivés chloroéthylés dont il a été question sont des liquides visqueux inodores, très sensibles à l'action des acides et se déshydratent facilement sous l'action de la chaleur en donnant des vinylanisols. Il est par suite très difficile de les isoler à l'état pur; ceux qui ont été obtenus n'ont pas donné à l'analyse des résultats suffisamment corrects; pour cette raison il n'en sera pas fait mention dans la partie expérimentale.

Je décrirai par contre la préparation des éthers-oxydes méthyliques et éthyliques dérivant de ces alcools, lesquels étaient susceptibles de présenter quelque intérêt au point de vue olfactif.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. Synthèses à partir de l'ortho-crésolate de méthyle.

Méthoxy-4 méthyl-3 styrolène : $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$.



Le chloroéthylation de l'ortho-crésolate de méthyle se conduit exactement comme celle de l'anisol.

Un mélange de 244 g. (2 mol.) d'ortho-crésolate de méthyle, 88 g. de paraldéhyde acétique (2 mol.) et de 150 g. d'acide chlorhydrique concentré, refroidi dans un mélange glace-sel et convenablement agité est saturé par un courant de gaz chlorhydrique. On règle la vitesse du courant gazeux pour que la température se maintienne entre 5 et 10°. La durée de l'agitation doit être de 2 h. environ.

Le produit, traité par la glace, est extrait à l'éther de pétrole et après lavage à l'eau glacée, et séchage rapide par agitation avec

SO₄Na₂, traité par la pyridine (2 mol.) dans les conditions indiquées à propos de la préparation du para-vinylanisol.

Par distillation sous pression réduite du produit de la réaction on obtient d'abord de l'ortho-crésolate n'ayant pas réagi (25 à 50 g.) puis une fraction principale (130 g.) Eb₁₇: 105-107°, constituée par le méthylvinylanisol, il reste un résidu assez important (100 g. environ) constitué surtout par du diméthoxy-4.4' diméthyl-3.3' α-méthyl-diphénylméthane.

Le méthoxy-4 méthyl-3 styrolène purifié, par une nouvelle distillation, est un liquide mobile à odeur anisée,

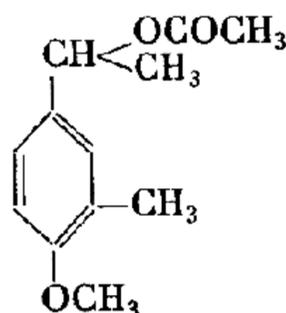
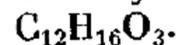
$$\text{Eb}_{16} : 105^{\circ} \quad d_0 = 1,007 \quad d_4^{17} = 0,993 \quad n_D^{17} = 1,5596$$

Il fixe le brome à froid, mais le dérivé dibromé n'a pu être obtenu à l'état cristallisé car il se décompose rapidement en libérant BrH,

$$\text{Analyse } C_{10}H_{12}O \quad \text{Calculé } C \ 81,08 \quad H \ 8,11 \quad \text{Trouvé } C \ 80,63 \quad H \ 8,13$$

Oxydé par le permanganate étendu et froid, il fournit exclusivement l'acide méthoxy-4 méthyl-3 benzoïque, fondant à 194° (5).

Ester acétique du méthoxy-4 méthyl-3 (α-hydroxy)-éthylbenzène :



Pour obtenir cet ester, on prépare d'abord le dérivé chloroéthylé en utilisant le mode opératoire déjà indiqué. La solution étherée, après lavage, est séchée en l'agitant pendant quelques minutes avec SO₄Na₂ puis versée peu à peu, en agitant, dans une solution chaude d'acétate de sodium dans l'acide acétique. L'addition terminée, on chauffe à l'ébullition à reflux pendant 1/4 d'heure et on abandonne le mélange à la température ordinaire pendant quelques heures.

Pour isoler le produit de la réaction, on reprend par l'eau, lave, sèche rapidement sur SO₄Na₂ et on fractionne aussitôt par distillation sous pression réduite après avoir éliminé l'éther de pétrole.

Le dérivé chloroéthylé brut correspondant à 1/2 molécule de crésolate de méthyle, traité ainsi par 60 g. d'acétate de sodium en solution dans 150 cm³ d'acide acétique chaud, fournit 40 g. d'ester bouillant à 135-136° sous 10 mm.

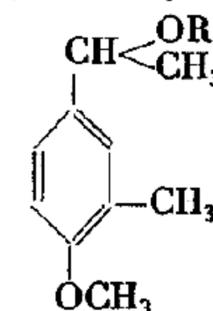
Liquide visqueux inodore, ce composé présente les constantes suivantes :

$$d_0 = 1,079 \quad d_4^{20} = 1,062 \quad n_D^{20} = 1,509$$

$$\text{Analyse } C_{12}H_{16}O_2 \quad \text{Calculé } CH_2.CO_2 \ 28,3 \quad \text{Trouvé } CH_2.CO_2 \ 28,0$$

(5) GATTERMANN et HESSE. *Ann.*, 1888, 244, 65. — SCHALL, *Ber.*, 1879, 12, 825.

Ethers-oxydes du méthoxy-4 méthyl-3 (α-hydroxy)-éthylbenzène.



a) *Ether méthylique :* méthoxy-4 méthyl-3 (α-méthoxy)-éthylbenzène: C₁₁H₁₆O₂.

Pour préparer cet éther-oxyde on peut utiliser le mode opératoire suivant: le produit obtenu par chloro-éthylation de l'ortho-crésolate de méthyle est, après lavage, séché rapidement sur SO₄Na₂, puis versé peu à peu dans une solution chaude de méthylate de sodium dans l'alcool méthylique (20 g. de Na dans 250 cm³ d'alcool pour le produit correspondant à 1 molécule d'ortho-crésolate). La réaction est immédiate et assez vive et, lorsque l'addition est terminée, il suffit de chauffer pendant 15 minutes au bain-marie pour assurer une transformation intégrale. On chasse la majeure partie des solvants par distillation; on reprend par l'eau, extrait à l'éther, sèche sur SO₄Na₂ et, après élimination, de l'éther on fractionne sous pression réduite.

L'éther méthylique s'obtient ainsi avec un rendement de 40-45 0/0 sous forme d'un liquide à odeur anisée :

$$\text{Eb}_{15} : 116-117^{\circ} \quad d_0 = 1,017 \quad d_4^{18} = 1,002 \quad n_D^{18} = 1,5098$$

b) *Ether éthylique :* méthoxy-4 méthyl-3 (α-éthoxy)-éthylbenzène. C₁₂H₁₈O₂.

La préparation peut être calquée sur la précédente en remplaçant seulement l'alcool méthylique par l'alcool éthylique. Mais le rendement est moins bon car il se forme une certaine proportion de méthoxy-méthylstyrolène.

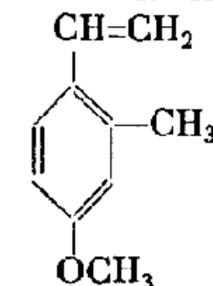
Il est préférable de traiter à chaud le chlorure par une solution hydro-alcoolique de potasse (40 g. de potasse + 30 g. eau dans 300 cm³ d'alcool à 95° pour le produit dérivant d'une molécule de crésolate de méthyle). La réaction est aussi rapide qu'avec l'éthylate de sodium et le traitement s'effectue comme dans l'expérience précédente.

L'éther obtenu est un liquide à odeur de café.

$$\text{Eb}_{16} : 124-125^{\circ} \quad d_0 = 0,995 \quad d_4^{21} = 0,978 \quad n_D^{21} = 1,5005$$

II. *Synthèses à partir du méta-crésolate de méthyle.*

Méthoxy-4 méthyl-2 styrolène : C₁₀H₁₂O.



Le mélange :

Métacrésolate.....	244 g.
Paraldéhyde.....	88 g.
ClH conc.....	150 g.

est saturé par ClH en agitant, à une température voisine de 5° pendant 1 h. 1/2.

Après lavage et traitement à la pyridine, dans les conditions déjà précisées on peut obtenir 100 g. de méthoxy-4 méthyl-3 styrolène bouillant à 107° sous 16 mm. Il importe, en raison de la grande activité du chlorure formé dans la condensation initiale, de prendre de grandes précautions pour éviter sa décomposition. Le produit ne doit pas être abandonné dans l'eau à la température ordinaire et il faut le mettre sur la pyridine le plus rapidement possible.

Le styrolène obtenu est un liquide mobile, peu odorant, qui présente les constantes suivantes :

$$d_0 = 1,000 \quad d_4^{17} = 0,996 \quad n_D^{17} = 1,560$$

Comme le para-méthoxystyrolène, il se polymérise assez rapidement en donnant une masse vitreuse.

Analyse	C ₁₀ H ₁₂ O	Calculé	C 81,08	H 8,11	Trouvé	C 80,61	H 8,08
---------	-----------------------------------	---------	---------	--------	--------	---------	--------

Sa constitution est vérifiée par le fait qu'il réduit le permanganate à froid en donnant l'acide méthoxy-4 méthyl-2 benzoïque, aiguilles (eau) F. 176° (6).

Dérivés du méthoxy-4 méthyl-2 (α-hydroxy)-éthylbenzène.

a) Ester acétique : C₁₂H₁₆O₃.

Partant d'une demi-molécule de méta-crésolate, de méthyle on obtient, après chloroéthylation et traitement par l'acétate de sodium 35 à 40 g. d'acétate de l'alcool méthoxy-4 méthyl-2 phényléthylique secondaire.

C'est un liquide visqueux, bouillant avec décomposition partielle à 128-129°, sous 8 mm., on a

$$d_0 = 1,080 \quad d_4^{17} = 1,063 \quad n_D^{17} = 1,5145$$

Analyse	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	Calculé	CH ₃ COO 28,3	Trouvé	COOCH ₃ 21,9
---------	--	---------	--------------------------	--------	-------------------------

b) Ether méthylique : méthoxy-4 méthyl-2 (α-méthoxy)-éthylbenzène : C₁₁H₁₆O₂.

Cet éther a été obtenu comme l'isomère décrit plus haut en condensant le dérivé chloroéthylié du méta-crésolate avec le méthylate de sodium. C'est un liquide à odeur anisée faible.

$$Eb_{16} : 120° \quad d_0 = 1,021 \quad d_4^{17} = 1,008 \quad n_D^{17} = 1,5114$$

c) Ether éthylique : méthoxy-4 méthyl-2 (α-éthoxy) éthyl-benzène : C₁₂H₁₈O₂.

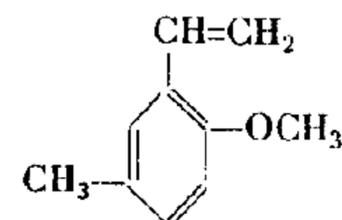
(6) SCHALL. *Loc. cit.*, p. 824.

La potasse en solution hydro-alcoolique transforme quantitativement le chlorure en dérivé éthoxylé. Liquide à odeur faible, ce dernier présente les constantes suivantes :

$$Eb_{17} : 128-129° \quad d_0 = 0,999 \quad d_4^{21} = 0,984 \quad n_D^{21} = 1,5011$$

Synthèses à partir du para-crésolate de méthyle.

Méthoxy-2 méthyl-5 styrolène : C₁₀H₁₂O.



Pour réaliser la chloroéthylation du paracrésolate de méthyle, on sature par ClH à une température de 15-20°, le mélange : paracrésolate : 244 g., paraldéhyde : 88 g., ClH concentré : 150 g. Le durée de la réaction doit être de 2 heures environ.

Après action de la pyridine, on obtient 120-140 g. de dérivé vinylique, liquide à odeur anisée faible.

$$Eb_{17} : 108° \quad d_0 = 1,002 \quad d_4^{19} = 0,987 \quad n_D^{19} = 1,534$$

L'oxydation par le permanganate étendu à température ordinaire fournit l'acide méthoxy-2 méthyl-5 benzoïque, aiguilles (eau) F. 70° (7).

Il fixe le brome en donnant le dibromure C₁₀H₁₂OBr₂ qui cristallise dans l'éther de pétrole en prismes fondant à 61°.

Analyse	C ₁₀ H ₁₂ OBr ₂	Calculé	Br 51,94	Trouvé	Br 52,70
---------	--	---------	----------	--------	----------

Dérivés du méthoxy-2 méthyl-5 (α-hydroxy)-éthylbenzène.

En traitant le produit provenant de la chloroéthylation du paracrésolate de méthyle par l'acétate de sodium, on obtient l'ester acétique correspondant avec un rendement de 50 0/0 ; les actions du méthylate de sodium et de la potasse hydroalcoolique conduisent aux éthers méthylique et éthylique de l'alcool méthoxy-2-méthyl-5 phényléthylique secondaire.

Ester acétique : C₁₂H₁₆O₃.

Liquide visqueux inodore, plus stable que les précédents :

$$Eb_{10} : 130-131° \quad d_0 = 1,075 \quad d_4^{20} = 1,057 \quad n_D^{20} = 1,5130$$

Analyse	Calculé	CH ₃ CO ₂ 28,3	Trouvé	CH ₃ CO ₂ 28,0
---------	---------	--------------------------------------	--------	--------------------------------------

Ether méthylique : méthoxy-2 méthyl-5 (α-méthoxy)-éthylbenzène : C₁₁H₁₆O₂.

Ce composé, qui peut être préparé avec un excellent rendement,

(7) LIMPACH. *Ber.*, 1889, 22, 351. — GATTERMANN, *Ann.*, 1889, 244, 66.

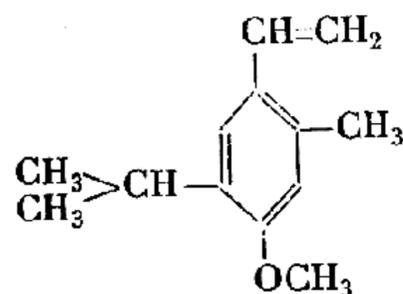
bout à 113° sous 16 mm. et se solidifie par refroidissement. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, il s'obtient sous forme de prismes à odeur de moisi fondant à 43°,5.

Ether éthylique : méthoxy-2 méthyl-5 (α -éthoxy)-éthylbenzène : $C_{12}H_{18}O_2$: liquide à odeur fruitée.

$$Eb_{18} : 110^\circ \quad d_0 = 0,993 \quad d_4^{25} = 0,972 \quad n_D^{25} = 1,4962$$

IV. Synthèses à partir du thymate de méthyle.

Méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 styrolène $C_{13}H_{18}O$.



On sature par le gaz chlorhydrique un mélange de 328 g. de thymate de méthyle, 88 g. de paraldehyde acétique et de 150 g. d'acide chlorhydrique. La température est maintenue à 10° pendant la saturation dont la durée est de deux heures.

Après déchlorhydratation sur la pyridine on obtient 130 à 140 g. de méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 styrolène, liquide à odeur forte.

$$Eb_{12} : 122-123^\circ \quad d_0 = 0,971 \quad d_4^{20} = 0,955 \quad n_D^{20} = 1,541$$

La chaîne éthylénique est bien fixée en para de OCH_3 car par oxydation à froid on obtient uniquement l'acide méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 benzoïque, aiguilles, F. 139° (8).

En traitant par le brome à 0° dans le chloroforme, on aboutit à un dibromure qui cristallise dans le mélange alcool-éther en prismes fondant avec décomposition à 78-79°. Cet halogénure, peu stable, se décompose lentement à la température ordinaire en libérant BrH .

Analyse du dérivé dibromé $C_{13}H_{18}OBr_2$ Calculé Br 45,71 Trouvé Br 45,47

Dérivés du méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 (α -hydroxy)-éthylbenzène.

Comme les précédents le chlorure obtenu par chloroéthylation du thymate de méthyle se transforme quantitativement en ester acétique en présence d'acétate de sodium, en solution dans l'acide acétique. Mais en raison de son point d'ébullition élevé cet ester se décompose à la distillation en donnant un peu de styrolène correspondant et surtout des résines.

Par contre, les éthers éthylique et méthylique de l'alcool secon-

daire s'obtiennent très facilement en traitant, suivant les modes opératoires indiqués précédemment, le produit brut de la chloroéthylation.

L'éther méthylique : méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 (α -méthoxy)-éthylbenzène : $C_{14}H_{22}O_2$ est un liquide visqueux peu odorant qui présente les constantes suivantes :

$$Eb_{16} : 139-140^\circ \quad d_0 = 0,990 \quad d_4^{19} = 0,974 \quad n_D^{19} = 1,505$$

L'éther éthylique : méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 (α -éthoxy)-éthylbenzène $C_{15}H_{24}O_2$ a les mêmes caractères physiques et donne :

$$Eb_{10} : 132-133^\circ \quad d_0 = 0,969 \quad d_4^{20} = 0,953 \quad n_D^{20} = 1,499$$

(8) GATTERMANN. *Loc. cit.*, p. 81. — GRIGNARD, BELLET et COURTOT. *Ann. Chim.*, 1915, 4, 50.