

P-210

Библ. ГИИ
Всесоюз. ин-т химии

RECUEIL
DES
TRAVAUX CHIMIQUES
DES
PAYS BAS

RECUEIL
DES
TRAVAUX CHIMIQUES
DES
PAYS-BAS
et de la Belgique.

RECUEIL
DES
TRAVAUX CHIMIQUES

DES
PAYS-BAS ET DE LA BELGIQUE

PAR
**MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF,
E. MULDER, G. J. W. BREMER, J. F. EYKMAN, A. F. HOLLEMAN,
L. HENRY, W. SPRING et P. VAN ROMBURGH.**

AVEC LA COLLABORATION DE

**MM. L. ARONSTEIN, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
J. D. VAN DER PLAATS, H. P. WIJSMAN Jr., E. COHEN,
W. STORTENBEKER, E. BOURGEOIS, P. HENRY,
A. JORISSEN et J. KRUTWIG.**

TOME XXVI.
(2e Série T. XI.)

Photolithograph Reproduction
Reprinted by permission of the Nederlandsche Chemische Vereeniging

JOHNSON REPRINT CORPORATION
NEW YORK, N. Y., U. S. A.

**THE MURRAY PRINTING COMPANY
WAKEFIELD, MASSACHUSETTS**

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Recherches quantitatives de l'action du brome sur le toluène

PAR M. F. H. VAN DER LAAN.

CHAPITRE I.

NOTICE HISTORIQUE.

Influence de la température.

M.M. BEILSTEIN et GEITNER ¹⁾ ont établi, les premiers, que le toluène chloré, tel que l'avait obtenu M. CANNIZZARO ²⁾ en distillant du toluène dans un courant de chlore, n'était pas une matière simple, mais un mélange de substances différentes, dont la composition dépendait de la température, à laquelle la chloruration avait été exécutée; à une température élevée il se formait du bromure de benzyle, substance réagissant facilement avec différents corps, tels que l'alcali, l'ammoniaque, les sulfures des métaux alcalins, le cyanure de potasse et autres. A une basse température et surtout si l'on ajoutait de l'iode, l'autre composant se formait, le chlorotoluène, qui ne subit pas

¹⁾ Ann. 139, p. 331. (1866).

²⁾ Ann. 88, p. 130. (1853).

l'action de ces réactifs. Par l'adjonction d'iode on obtient du chlorotoluène, même en faisant bouillir le toluène.

M. BEILSTEIN ¹⁾ a étudié ensuite l'action du brome sur le toluène et trouva que dans cette réaction, exécutée à une température élevée, il se formait du bromure de benzyle qui, de même que le corps chloré analogue, entre facilement en réaction avec les réactifs indiqués ci-dessus. A la température d'ébullition cependant il n'obtint pas le produit aussi pur que par la chloruration. Il se formait toujours une quantité plus ou moins considérable de bromotoluène. Ce produit se formait exclusivement en présence d'iode, même à la température de l'ébullition. D'accord avec M. BEILSTEIN, M.M. LORING JACKSON et FIELD ²⁾ ont constaté à des températures élevées la formation de bromure de benzyle, à la température ordinaire celle de bromotoluène. En opposition avec lui ils ont trouvé qu'après l'addition de 10 % d'iode et même de 40 %, il se forme pourtant quelque bromure de benzyle.

Influence de la lumière.

M. SCHRAMM ³⁾ a étudié l'influence de la lumière sur la bromuration. Il a constaté que dans la lumière diffuse comme dans l'obscurité il se forme un mélange de para- et d'ortho-bromotoluène. Il constate de même la formation de ces produits en présence d'iode et prétend que même par l'adjonction de 10 % de cet élément le rapport entre les deux isomères n'est pas sensiblement modifié. Seulement il ne nous indique pas la manière dont il a obtenu ces résultats. Quant au brome, dont il s'est servi, tout renseignement sur sa pureté nous manque. En outre il prétend avoir obtenu dans la lumière directe du soleil, même en refroidissant soigneusement, du bromure de benzyle pur, parce que le produit

¹⁾ Ann. 143, p. 369. (1867).

²⁾ Ber. 13, p. 1215. (1880). Am. Journ. 2, p. 10.

³⁾ Ber. 18, p. 606. (1885).

obtenu distille entièrement entre 195° et 205°. Il découle de ces limites de la température d'ébullition que le produit doit avoir été un mélange. D'après lui la substitution aurait lieu exclusivement dans le noyau benzénique si l'on ajoute 2% d'iode, même sous l'influence de la lumière directe du soleil. A ce sujet également toute preuve nous manque.

M. SEELIG ¹⁾ a examiné le produit obtenu par la chloruration du toluène. Il a déterminé d'une manière approximative la constitution du mélange des produits monochlorés. En chauffant le mélange avec de l'acétate de potassium en solution alcoolique, et en pesant ensuite le chlorure de potassium qui se forme, il trouve la quantité du chlorure de benzyle. Il ajoute au mélange d'o- et p-chlorotoluène de l'acide sulfurique fumant, par l'action duquel le corps ortho se transforme pour la plus grande partie en acide sulfonique; ce dernier corps se purifie par cristallisation de son sel de calcium. De cette manière SEELIG parvint à une séparation très brute et, tout en constatant une perte qui va jusqu'à 28 %, il obtint des résultats concordants!

Plus tard ²⁾ il a étudié les produits de la bromuration du toluène, obtenus en faisant réagir une molécule de brome sur une molécule de toluène dans la lumière diffuse, et en refroidissant avec de la glace. La partie qui distille entre les points d'ébullition des bromotoluènes et du bromure de benzyle (entre 180° et 205°) était de 70 % environ et contenait environ 13 % de bromure de benzyle. Il ne nous renseigne pas sur la méthode par laquelle il a obtenu ces résultats.

M. MILLER ³⁾ a fait réagir du brome avec du toluène pur dans une chambre noire, en ajoutant quelques cristaux d'iode. Le produit qu'il obtint n'affecte pas les yeux; il ne contenait donc pas de bromure de benzyle, ce qu'il attribue au fait que la lumière a été exclue.

¹⁾ Ann. 237, p. 129. (1887).

²⁾ J. f. Pr. Ch. [2] 39, p. 179 (1889).

³⁾ J. Ch. Soc. 1892, p. 1023.

Influence de catalyseurs.

Les recherches sur l'effet des catalyseurs sur la bromuration du toluène sont très nombreuses. Déjà en 1862 H. MULLER ¹⁾ a établi que l'iode favorise beaucoup l'entrée du chlore dans le noyau benzénique. Le tri- et le pentachlorure d'antimoine exercent la même influence. Après avoir observé la chloruration du toluène rien qu'en y dissolvant du pentachlorure de molybdène, ARONHEIM ²⁾ a trouvé que ce corps, employé comme transporteur d'halogène, empêche complètement la formation du chlorure de benzyle. Plus tard on en a trouvé encore beaucoup d'autres et de meilleurs transporteurs d'halogène. GUSTAVSON ³⁾ par exemple a découvert d'excellents transporteurs dans le chlorure et le bromure d'aluminium. Par leur aide on peut substituer autant d'atomes d'hydrogène, qu'on voudra, par le brome, mais seulement ceux du noyau. Il semble que l'hydrogène de la chaîne latérale soit complètement protégé par leur présence.

GUSTAVSON ⁴⁾ a réussi à isoler des combinaisons de benzène et de toluène avec les halogénures d'aluminium, sur lesquelles le brome agit énergiquement.

Des élèves de LOTHAR MEYER ont étudié l'influence de différentes substances inorganiques sur la chloruration du benzène. M. PAGE ⁵⁾ par exemple a trouvé que les chlorures de fer et de thallium favorisent beaucoup l'introduction de l'halogène dans les corps aromatiques, tandis que M. SCHEUFELN ⁶⁾ a établi que tous les sels de fer sont d'excellents transporteurs. M. WILLGERODT ⁷⁾ a examiné

¹⁾ Zeitschr. Ch. u. Ph. 1862, p. 99.

²⁾ Ber. 8, p. 1400. (1875).

³⁾ Ber. 10, p. 97. (1877).

⁴⁾ Ber. 11, p. 2151. (1878).

⁵⁾ Ann. 225, p. 196. (1884).

⁶⁾ Ann. 231, p. 152. (1885).

⁷⁾ Journ. f. Pr. Ch. [2] 34, p. 264. (1885); 35, p. 391. (1886).

systématiquement tous les éléments et quelques-unes de leurs combinaisons, et trouva que les éléments Au, Al, Ga, In, Tl, Zn, Sn, Sb, Bi, Te, I et Fe accélèrent plus ou moins la chloruration du benzène. Dernièrement M.M. COHEN et DAKIN ¹⁾ ont trouvé dans le couple aluminium-mercure un transporteur excellent. Pour autant qu'on a étudié leur influence sur le toluène, on peut dire que tous les transporteurs favorisent l'introduction de l'halogène dans le noyau benzénique. D'après M. ERDMANN ²⁾ le pentachlorure de phosphore cependant est, contrairement à tous les autres catalyseurs, un bon transporteur pour la chaîne latérale. M. BRUNER ³⁾ a examiné dans les derniers temps la bromuration du benzène au point de vue physico-chimique. Il a mesuré la vitesse de la réaction en présence de différents transporteurs pour différentes concentrations, et il trouva qu'en présence d'AlBr₃ la réaction est la plus rapide, puis celle qui se fait en présence de FeBr₃ et d'I; SbBr₃ et SbCl₃ accélèrent moins la réaction ⁴⁾.

La littérature ne donne que quelques indications très vagues sur le rapport entre l'ortho- et le para-bromotoluène dans le produit de la bromuration. HÜBNER et WALLACH ⁵⁾ ont trouvé les premiers que ce produit, purifié du bromure de benzyle, se composait de deux isomères, parce qu'il n'était attaqué qu'en partie par l'acide sulfurique fumant. HÜBNER et POST ⁶⁾ ont constaté (sans nous renseigner sur la méthode suivie) qu'il se forme des quantités à peu près égales des deux isomères, tandis que M. MILLER ⁷⁾ assure avoir trouvé décidément plus de para- que d'ortho-bromo-

¹⁾ Chem. Soc. **75**, p. 150. (1899).

²⁾ Ann. **272**, p. 150. (1893).

³⁾ Ph. Ch. **41**, p. 513. (1902).

⁴⁾ Voir pour des recherches physico-chimiques aussi: SLATOR, Ph. Ch. **45**, p. 513. (1903). GOLDSCHMIDT et LARSEN, Ph. Ch. **48**, p. 434. (1904).

⁵⁾ Ann. **154**, p. 293. (1869).

⁶⁾ Ann. **169**, p. 1. (1873).

⁷⁾ l. c.

toluène, bien que lui non plus n'ait pu parvenir à une séparation complète de ces corps.

Voici tout ce qu'on trouve dans la littérature sur la composition du produit de la bromuration du toluène. Il nous manque donc une recherche quantitative sur le rapport, dans lequel se forment les produits monobromés sous de différentes influences. M. le prof. HOLLEMAN me proposa de combler cette lacune. Voici les résultats que j'ai obtenus.

CHAPITRE II.

Purification des matières premières.

1. Le toluène.

Je me suis procuré le toluène, dont mes recherches exigeaient une quantité assez considérable, de la manière suivante. Le toluène de DE HAEN, qui est déjà assez pur, est fractionné; la fraction moyenne, qui distille dans l'espace d'un seul degré, est séchée sur du fil de sodium. Le lendemain elle est distillée et la fraction moyenne de cette matière, qui a un point d'ébullition constant à 110°.5 C., en est employée.

Pour me convaincre de la pureté de ce toluène, j'ai comparé le produit de sa bromuration à celui qu'on obtient en bromurant dans les mêmes circonstances du toluène absolument pur, obtenu par une autre voie. Disons tout de suite que les deux produits étaient complètement identiques. Afin d'obtenir du toluène tout à fait exempt de benzène et d'autres homologues, il fallait partir d'un dérivé, qui se laisse purifier par cristallisation. Je suis parti

a. de la para-toluidine, dont on élimine le groupe NH_2 de la manière suivante. La p-toluidine, purifiée par cristallisation, est diazotée d'après la méthode indiquée par V. MEYER et JACOBSON II 1 p. 306 en solution chlorhydrique,

et le chlorure de diazonium est transformé au moyen de sulfite de sodium en sulfonate. Ce produit est réduit au moyen de poudre de zinc et d'un peu d'acide acétique et, après filtration, versé dans de l'acide chlorhydrique concentré. Du sel de tolylhydrazine, ainsi obtenu, la base est séparée par un excès de soude caustique. En la fondant à plusieurs reprises dans de l'eau, la base acquiert le p. d. f. de 61°, celui de l'hydrazine pure. Ensuite on l'oxyde au moyen de sulfate de cuivre, et l'on fait passer avec de la vapeur d'eau le toluène ainsi obtenu. Après l'avoir agité avec de l'acide dilué pour éliminer des traces d'hydrazine on lave le toluène avec de l'eau et on le sèche au moyen de sulfate de sodium anhydre. Distillé sur du fil de sodium le produit a un point d'ébullition constant à 110°.

Il va sans dire que le toluène, obtenu de cette manière, est complètement exempt de corps homologues, parce qu'on est parti de la p-toluidine pure.

b. de l'acide para-sulfonique du toluène. Cette matière est obtenue comme l'a décrit M. M. HOLLEMAN ¹⁾: il dissout 550 gr. de toluène dans 240 gr. d'acide sulfurique concentré, contenant 8 % d'anhydride, et verse ensuite ce mélange dans 220 c.M³. d'eau. Après avoir séjourné pendant une nuit dans de la glace, l'acide p-toluène-sulfonique s'est pris en une masse noire cristallisée, qu'on purifie en l'essorant à la trompe, et en la lavant avec de l'acide sulfurique concentré, ce qui fait disparaître la couleur noire. Un courant de vapeur surchauffée, qu'on fait passer à 180° par sa solution dans de l'acide sulfurique, enlève le toluène.

2. Le brome.

J'ai examiné le brome, pour savoir s'il contenait du chlore ou de l'iode, d'après la méthode qui se trouve dans

¹⁾ Rec. 24, p. 29 (note). 1905).

„KRAUCH, Prüfung der Chemischen Reagentien”. J’ai trouvé qu’il ne contenait point d’iode et seulement des traces de chlore.

Après avoir agité la matière à plusieurs reprises avec de l’eau distillée, je l’ai vaporisé lentement à travers une couche de bromure de potassium aqueux à l’aide de l’appareil, employé par M. FRANCHIMONT pour la préparation d’acide azotique réel; puis je l’ai distillée sur du pentoxyde de phosphore pour la dessécher.

Outre du brome et du toluène purs, j’avais besoin, pour mes recherches, des corps qui se forment par l’action du brome sur cet hydrocarbure, à savoir de l’ortho-, du para-bromotoluène et du bromure de benzyle, à un état de pureté absolue. Voici les méthodes employées pour leur préparation.

3. Le para-bromotoluène.

La méthode, dont on se sert d’ordinaire pour préparer ce corps, est la suivante: à une température basse et dans la lumière diffuse, ou dans l’obscurité, on fait tomber goutte à goutte du brome dans du toluène. Par congélation le dérivé para est séparé du produit résultant, purifié auparavant du bromure de benzyle; le corps ainsi obtenu contient cependant encore un peu d’ortho qui s’élimine au moyen d’acide sulfurique fumant, se combinant seulement avec cet isomère-ci; enfin le p-bromotoluène est purifié par cristallisation.

Cette méthode cependant ne garantit pas de la pureté absolue du produit, parce qu’on ne sait pas, si l’acide sulfurique est capable d’enlever complètement l’isomère ortho. Comme il était de grande importance d’avoir les corps tout à fait exempts de leurs isomères, il était préférable de partir de la para-toluidine pure, qu’on peut transformer dans le dérivé bromé correspondant par diazotation. WROBLEWSKY ¹⁾

¹⁾ Ann. 168, p. 171. (1873).

déjà prépara l'ortho-bromotoluène d'après cette méthode, avant que la substitution du groupe NH_2 par les halogènes eût été améliorée par SANDMEYER. Son rendement cependant était très minime, pas plus de 10 %, du rendement théorique. Plus tard M. FEITLER ¹⁾ a obtenu l'ortho- et le para-bromotoluène en diazotant les amines selon la méthode indiquée par SANDMEYER qui s'est servi de bromure de cuivre; cependant ses rendements sont encore mauvais. Néanmoins j'ai suivi cette voie; en me servant de liquides fort étendus, comme en a employé M. ERDMANN ²⁾ pour la préparation de l'o-chlorotoluène, j'ai réussi à améliorer considérablement les rendements.

Il fallait donc d'abord purifier la para-toluidine. A la température ordinaire ce corps est solide et, comme il cristallise très bien, la dépuration en est facile. Je suis parti de la p-toluidine „technique” de DE HAEN, ayant un point de fusion de 41° , ce qui est de 4° trop bas; ceci doit être attribué principalement à la présence d'un peu d'eau. Elle est distillée une seule fois dans le vide et ensuite cristallisée dans de l'éther de pétrole; son p. d. f. s'élève alors à 45° et ne change plus par cristallisation dans ce liquide.

Pour la préparation du para-bromotoluène j'ai employé la méthode indiquée par M. ERDMANN ³⁾ pour la préparation de l'o-chlorotoluène, parce que le précepte, que donnent dans leur manuel M. M. V. MEYER et JACOBSON pour la préparation du bromobenzène en partant de l'aniline, donnait de très mauvais résultats, si l'on l'appliquait sur la p-toluidine. Ce corps est donc diazoté en solution très étendue à une température basse, et par cette méthode j'ai obtenu un bon rendement, à savoir de 78 % de la quantité théorique.

On obtient la solution du bromure de cuivre en faisant bouillir dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant:

¹⁾ Ph. Ch. 4, p. 78. (1889).

²⁾ Ann. 272, p. 145. (1893).

³⁾ l. c.

290 c.M³. d'acide bromhydrique (p. sp. = 1.47), 40 c.M³. d'eau, 20 gr. d'oxyde de cuivre et 25 gr. de cuivre en copeaux, jusqu'à ce que la solution se soit décolorée; ensuite on la laisse refroidir dans un ballon non hermétiquement clos. En même temps on mélange dans un ballon de 5 L. et en refroidissant 100 gr. de p-toluidine, 137 c.M³. d'acide bromhydrique (p. sp. = 1.47) et 100 c.M³. d'eau. Après refroidissement on ajoute à la solution encore 190 c.M³. d'acide bromhydrique de même concentration, 600 c.M³. d'eau et 700 gr. de glace, de sorte que la température s'abaisse au-dessous de zéro. Ensuite on ajoute rapidement et en agitant fortement une solution de nitrite de sodium (66 gr. de nitrite dans 500 c.M³. d'eau). La température ne doit pas monter au-dessus de 10°. A l'aide d'un morceau de papier amidonné, imbibé d'iodure de potassium, on constate si une quantité satisfaisante de nitrite a été ajoutée. La solution ainsi obtenue est versée, en agitant, dans la solution de bromure de cuivre refroidie, à laquelle on a encore ajouté 100 gr. de glace.

Il se forme ainsi un corps diazoïque cuivreux qui surnage sur le liquide comme une masse pâteuse d'une couleur rouge foncé. En y faisant entrer un courant de vapeur la masse rouge se décompose à une température de 50° à 60° en déposant une huile. Avec la vapeur le p-bromotoluène passe, mêlé d'un peu de crésol. Il est lavé à quelques reprises avec une lessive diluée de soude caustique et ensuite avec de l'eau chaude. Enfin il est distillé dans le vide et cristallisé deux fois dans de l'alcool, d'où il se dépose en petites paillettes d'une blancheur éclatante. Pas cristallisation répétée le point de solidification, qui est alors de 26°.7, ne change plus.

HÜBNER et POST ¹⁾ donnent comme p. d. f. 28°—29° en ajoutant que le thermomètre s'arrêta à 28° dans la masse,

¹⁾ Ann. 169, p. 1. (1873).

qui se solidifiait. SEUBERT ¹⁾ trouva à l'aide d'un thermomètre à air 26°.2 comme p. d. s. du p-bromotoluène, obtenu par diazotation de la p toluidine. Ce chiffre s'accorde mieux avec le mien que celui de HÜBNER et POST. Probablement HAASE ²⁾ a indiqué par erreur 28°.2 comme p. d. s. de ce même corps.

4. L'ortho-bromotoluène.

La préparation d'une quantité satisfaisante de ce corps offrit beaucoup plus de difficultés que celle du corps isomère. Le point de départ est l'o-toluidine, substance qui à la température ordinaire est liquide, et comme telle difficile à purifier. Comme on la prépare par la réduction de l'o-nitrotoluène, également liquide, obtenu du produit de la nitration du toluène, il est évident que le produit du commerce est mêlé de p-toluidine. BEILSTEIN indique en outre l'aniline comme impureté, qu'on peut constater d'après ROSENSTIEHL ³⁾ par la réaction suivante. On ajoute à la solution d'o-toluidine dans de l'éther un volume égal d'eau et ensuite une solution de chlorure de chaux; si la toluidine contient de l'aniline, le produit se teint en bleu, passant au violet par l'addition d'acide sulfurique. Je n'ai pas pu confirmer ce résultat; aucune coloration ne se montra avec de l'o-toluidine, à laquelle on avait ajouté auparavant un peu d'aniline.

Il me semble que les autres méthodes indiquées dans la 3^{me} édition de BEILSTEIN ne sont non plus propres à déceler des quantités minimales d'impuretés. La méthode, dont on se sert le plus souvent, celle du titrage de la solution de la base dans l'éther avec de l'acide oxalique, donne des résultats dont on doit se méfier, si la quantité de para est petite, parce qu'on n'est pas sûr que l'oxalate

¹⁾ Ber. 22, p. 2520. (1889).

²⁾ Ber. 26, p. 1053. (1893).

³⁾ I. 1876, p. 700.

du corps ortho se dissout entièrement dans la quantité d'éther prescrite, tandis que l'isomère para ne se sépare pas complètement, lorsqu'on se sert d'une quantité plus grande du dissolvant. La modification indiquée par M. HÄUSSERMANN ¹⁾ ne rend pas la méthode plus applicable, parce qu'elle ne donne que des résultats approximatifs, tout en exigeant une pratique prolongée, comme nous l'indique ce savant lui-même. La méthode donnée par M. LUNGE ²⁾ se base sur la détermination du poids spécifique; cependant l'addition de p-toluidine à l'isomère ortho a si peu d'influence sur le p. sp. (à savoir une diminution de 0.0001 par l'addition de 1 %), que cette méthode est inapplicable, lorsque la matière ne contient que peu de p-toluidine. La méthode de M. REINHART ³⁾ également n'est propre qu'à indiquer approximativement la quantité de la para-toluidine, si elle n'est pas trop petite.

Il s'agissait donc de trouver une méthode par laquelle on pourrait non seulement purifier le produit du commerce, mais qui permît aussi d'indiquer avec une certitude complète des accessoires éventuels. Pour ce qui concerne ce dernier point la détermination du point de solidification du dérivé acétylé se montra suffisante, tandis qu'on réussit à purifier la base au moyen de l'oxalate.

Pour sa purification l'o-toluidine fut donc transformée en oxalate. De ce sel 2.38 gr. se dissolvent dans 100 gr. d'eau à 21°, tandis que de l'oxalate acide de la p-toluidine (le sel neutre n'existe pas) 0.89 gr. s'y dissolvent à 10°. Donc si l'o-toluidine contenait quelques pourcents de para, cette impureté, de même que de petites quantités accidentelles d'aniline, doivent, par la transformation indiquée, rester dans la liqueur-mère.

J'ai distillé une seule fois sous pression ordinaire l'o-tolui-

¹⁾ Fr. 26, p. 750. (1887).

²⁾ Fr. 24, p. 459. (1885).

³⁾ Fr. 33, 90. (1894).

dine („chem. rein" de DE HAEN) et la fraction, passant entre 195° et 197°, fut encore une fois distillée dans le vide. Les bouchons furent enveloppés en feuille d'étain pour éviter leur corrosion par la toluidine. Ensuite elle fut transformée en oxalate de la manière suivante. J'ai dissous dans un litre d'eau bouillante 25.2 gr. ($\frac{1}{5}$ mol.) d'acide oxalique et j'ai ajouté 42.8 gr. de toluidine ($\frac{2}{5}$ mol.) en agitant fortement.

En refroidissant, l'oxalate se dépose en paillettes d'une blancheur éclatante. Après avoir refroidi encore avec de l'eau glacée, j'ai essoré fortement à la trompe; la masse de cristaux est lavée avec une petite quantité d'eau froide. La toluidine fut gagnée en traitant la solution alcalinisée des cristaux avec un courant de vapeur. L'eau qui passa en même temps fut extraite deux fois avec de l'éther. De la toluidine ainsi obtenue une petite partie fut transformée dans sa combinaison acétylée par l'addition de 2 c M². d'acide acétique glacial et 1 c. M³. d'anhydride acétique par gramme. Le mélange fut évaporé à siccité au bain-marie et ensuite distillé dans le vide. Alors tout distilla, excepté un petit résidu noir. Le produit distillé fondit à 109°.15.

Pour être sûr que par cette opération l'o-toluidine était tout à fait purifiée, elle fut traitée de nouveau de la même manière.

Le dérivé acétylé de la toluidine, purifiée une seconde fois, n'avait pas changé son point de solidification; le même p. d. s. fut trouvé pour l'o-acétotoluide, préparée de la seconde liqueur-mère. La toluidine purifiée une fois par la transformation en oxalate est donc complètement pure. Pour me convaincre que par cette voie l'o-toluidine peut être séparée de la p-toluidine et de l'aniline, j'ai pris deux portions d'o-toluidine, purifiée de la manière indiquée plus haut, auxquelles j'ai ajouté, à l'une 2 % d'aniline, à l'autre 2 % de p-toluidine. De ces deux portions je préparerai les oxalates dont je régénèrai l'orthotoluidine; la base obtenue fut transformée en dérivé acétylé, qui avait le p. d. s. suivant ¹⁾:

¹⁾ Versl. Kon. Acad. v. Wetensch. 1904, p. 395.

	Addition de	
Combin. acétylée de toluidine	2% d'aniline	2% de p-toluidine.
Obtenue des cristaux de l'oxalate	109°.15	109°.15
Obtenue de la liqueur-mère	103°.2	103°.7

Par cette opération l'o-toluidine peut donc être purifiée complètement et facilement, tandis que la détermination du p. d. s. de la combinaison acétylée nous donne un excellent moyen pour constater sa pureté ou bien la quantité des impuretés qu'elle contient ¹⁾).

L'o-bromotoluène est obtenu de l'o-toluidine purifiée de la même manière que le p-bromotoluène de la p-toluidine (voir plus haut). Il distille rapidement avec de la vapeur d'eau, tandis que plus tard il passe du crésol. Le rendement cependant est beaucoup plus petit que celui de la combinaison para, bien que l'opération ait été exécutée dans les mêmes circonstances, quant à la température et à la dilution. Si l'on augmente la quantité de bromure de cuivre, le rendement n'en augmente pas. Il était environ de 40 % du rendement théorique en produit brut.

Après avoir été lavée avec de la lessive diluée et avec de l'eau, la combinaison se distille entre 175° et 180°.

En fractionnant ce produit on obtient une partie qui passe constamment entre 178°.5 et 179°.5, et qui se solidifie à —25°.75. M. HAASE trouve comme point de solidification de l'o-bromotoluène, tiré de la toluidine, —25°.9 ²⁾).

5. Le bromure de benzyle.

J'ai tâché d'abord de préparer du bromure de benzyle en faisant tomber goutte à goutte une mol. de brome dans une mol. du toluène pur dans la lumière directe du soleil et à la température d'ébullition. SCHRAMM ³⁾ indique, qu'il se forme ainsi exclusivement du bromure de benzyle. Le produit

¹⁾ Voir: Chem. Weekbl. 1905, N°. 34.

²⁾ Ber. 26, p. 1053. (1893).

³⁾ Ber. 18, p. 607 (1885).

que j'ai obtenu fut lavé avec une solution de bicarbonate de soude, puis avec de l'eau, et ensuite distillé. Le fait que ce produit passa entre 185° et 210° prouva clairement que ce n'était pas un corps simple. Il contient probablement du bromure de benzyldène et d'autres corps polybromés. Comme par cette voie un corps pur ne pouvait s'obtenir qu'à grand'peine, j'ai préparé le bromure de benzyle selon la méthode de KÉKULÉ, consistant dans l'action d'acide bromhydrique sur l'alcool benzylique ¹⁾. On se procure l'alcool benzylique en agitant dans un grand flacon bouché à l'éméri 10 gr. d'aldéhyde benzoïque chimiquement pur avec 15 gr. d'hydrate de potassium concentré ($1\frac{1}{2}$ KOH sur 1 H_2O).

Par la formation du benzoate de potassium le liquide se transforme en une masse pâteuse en s'échauffant. Le lendemain on ajoute autant d'eau qu'il est nécessaire pour avoir une dissolution complète. On épuise cette solution cinq ou six fois avec de l'éther que l'on chasse; puis, en chauffant plus fortement, la température s'élève très rapidement et l'alcool distille entre quelques degrés. KÉKULÉ l'a traité avec une solution saturée d'acide bromhydrique, tandis que j'ai employé la solution du commerce, contenant 45 % d'acide. Dans un flacon fort solidement bouché j'ai chauffé au bain-marie pendant 12 heures l'alcool obtenu avec quatre fois la quantité calculée de cet acide et en agitant de temps en temps. La combinaison bromée se dépose au fond du ballon. On la sépare de l'acide, on la lave avec une solution diluée de potasse, puis avec une grande quantité d'eau pour dissoudre l'alcool inattaqué et on la distille dans le vide. Elle passe constamment à 127° sous une pression de 80 m.M.; son p. sp. est de 1.443 à 17° (déterminé à l'aide d'une balance de Westphal). KÉKULÉ ²⁾ donne 1.438 à 22° , ce qui est en concordance avec la valeur que j'ai trouvée,

¹⁾ Ann. 137, p. 190. (1866).

²⁾ l. c.

si l'on suppose que le p. sp. diminue de 0.001 pour une élévation de température d'un degré. L'huile se solidifie à $-3^{\circ}.9$, ce qui n'a pas encore été mentionné dans la littérature.

Comme on le verra dans le chapitre IV, on peut préparer du bromure de benzyle presque pur, en faisant réagir du brome sur un grand excès de toluène. On laisse tomber goutte à goutte 3 c.M³. de brome dans 50 c.M³. de toluène bouillant, dans la lumière claire diffuse; par cette réaction on obtient un bromure de benzyle, ayant un point de solidification de $-4^{\circ}.3$, tandis que le p. d. s. de la combinaison pure, obtenue selon la méthode décrite ci-dessus, était de $-3^{\circ}.9$. En considération de son poids spécifique le produit ne pouvait contenir qu'une petite quantité d'une combinaison polybromée, dont la formation à cette température ne peut être évitée à ce qu'il paraît, même en employant une grande dilution.

Analyses :

J'ai dosé la teneur en brome du p- et de l'o-bromotoluène et du bromure de benzyle selon la méthode de LIEBIG, et en titrant d'après VOLHARD
p-Bromotoluène.

Employé: 0.3780 gr.

Ajouté: 25 c.M³. d'une solution $\frac{N}{10}$ d'azotate d'argent.

L'excès de l'azotate exigea 6.1 c.M³. d'une solution $\frac{N}{20}$ de rhodanate d'ammonium.

Il en résulte: Br = 46.5%. Calculé: 46.78%.

Bromure de benzyle.

Employé: 0.2488 gr.

Ajouté: 20.05 c.c. d'une solution $\frac{N}{10}$ d'azotate d'argent.

L'excès de l'azotate exigea: 11.05 c.c. de la solution $\frac{N}{20}$ de rhodanate d'ammonium.

Il en résulte: Br = 46.6%. Calculé: 46.78%.

o-Bromotoluène.

Employé: 0.2222 gr.

Ajouté: 20.4 c.c. d'azotate d'argent.

L'excès exigea: 14.7 c.c. de rhodanate $\frac{N}{20}$.

Trouvé: Br = 47.0%. Calculé: 46.78%.

Pour juger de la pureté des matières que j'ai préparées, il faut attribuer plus de valeur aux soins, que j'ai apportés

à leur préparation, et au caractère constant de leurs propriétés physiques, qu'à ces analyses. Je suis convaincu que la purification de mes produits a été amenée au plus haut point qu'on puisse atteindre à présent sans moyens extraordinaires.

Propriétés physiques

Les points de solidification des combinaisons monobromées ont été déterminés de la manière décrite dans le chapitre suivant. Il sont exacts à 0°.1 près.

Les p. sp. furent déterminés au moyen d'un piénomètre EYKMAN ¹⁾ à la température du chloroforme bouillant. Les valeurs ont été exprimées dans un système qui prend comme unité le poids de l'eau à 4°. Les valeurs de la dernière colonne ont été réduites pour le vide et calculées pour une température de 64°, en considérant que pour chaque élévation de la température de 0°.1 le p. sp. diminue de 0.0001 ²⁾.

	P. d. s.	P. sp.	P. sp. à 64° réduits pour le vide.	P. d'ébull.
o-Bromotoluène — 25°.75		1.3707 à 64°	1.3720	179°
		1.3709 „ 63°.9		
p Bromotoluène + 26°.7		1.3522 „ 64°.7	1.3540	
		1.3525 „ 64°.—		
Bromure de benzyle — 3°.9		1.3859 „ 65°.5	1.3886	127° (pression 80 m.M.)
		1.3857 „ 65°.5		

Enfin j'ai encore déterminé le p. sp. d'un mélange de p- et d'o-bromotoluène. Comme il était à prévoir, la valeur trouvée représentait la moyenne arithmétique des p. sp. des corps composants.

Employé: 1.4774 gr. d'o-bromotoluène
1.9771 gr. p-bromotoluène.

¹⁾ Rec. 13, p. 24.

²⁾ Rec. 21, p. 446.

Le p. sp. de ce mélange, contenant 42.8 % d'ortho, doit donc être: $1.3527 + \frac{42.8}{100} \times 0.0180 = 1.3604$ (à 64°, non réduit).

Le contenu du picnomètre jaugé avec de l'eau à 63°.6 était de $1.62099 + 0.00254x$ c.M³. Le poids du picnomètre, rempli du mélange, (position du ménisque 2.5, temp. 63°.7) était de 7.6809 gr. Poids du picnomètre vide: 5.4667 gr.

P. sp. = $\frac{2.2142}{1.62099 + 0.00254 \times 2.5} = 1.3606$ à 63°.7. Réduit à 64°: 1.3603.

En mélangeant il ne se manifeste donc ni contraction ni dilatation.

CHAPITRE III.

Méthode pour le dosage de l'o- et du p-bromotoluène, et du bromure de benzyle dans leurs mélanges.

En bromurant le toluène on pourra s'attendre à la formation d'o- et de p-bromotoluène, et de bromure de benzyle. Il n'est pas probable que le dérivé méta se forme et même s'il se formait, la quantité en serait extrêmement petite. Dans la littérature on ne mentionne pas la naissance de méta-bromotoluène dans ce cas. La probabilité de la formation de corps bi- ou tribromés est de même très petite, si l'on traite le toluène avec une quantité de brome qui est beaucoup plus petite que la quantité moléculaire.

M. FIRRIE ¹⁾, on le sait, a déjà constaté que, par la réaction d'un excès de brome sur du toluène ou sur du monobromotoluène, un second atome d'hydrogène ne se substitue que très lentement. Même après un contact de plusieurs jours, le mélange, débarrassé de l'excès de brome, se composait presque exclusivement de monobromotoluène,

¹⁾ Ann. 147, 39.

et après distillation seulement de petites quantités de produits bi- ou tribromés furent trouvées. M. MILLER ¹⁾ aussi a constaté que par le traitement de toluène avec une quantité moléculaire de brome il ne se forme, pour ainsi dire, que des produits monobromés, tandis que, par l'addition d'une seconde quantité moléculaire de brome, l'halogène ne se substitue qu'avec une grande lenteur en comparaison avec l'action de la première quantité.

Par l'action du brome sur le toluène il se forme donc avec une vitesse relativement grande des produits monobromés, et très lentement le produit bisubstitué. Ordinairement j'ajoutais 3 c.M³. de brome, ou moins, à 50 c.M³. de toluène, de sorte que sur 8 mol. de toluène se trouvait une seule mol. de brome au plus. Dans cette forte dilution la naissance de combinaisons polybromées était à priori très invraisemblable. Aussi par mon examen il me parut qu'il ne s'était formé que des corps monobromés. Dans les seuls cas où la réaction avait eu lieu très rapidement, p. e. sous l'influence de la lumière, des corps polybromés s'étaient formés en petites quantités (voir chap. IV).

J'ai commencé par la détermination du bromure de benzyle. On sait que les halogénures de benzyle réagissent très facilement. Ils perdent leur halogène lorsqu'on les traite avec de l'ammoniaque alcoolique, avec de l'azotate d'argent, avec du sulfhydrate, du cyanure ou de l'acétate de potassium, etc.

La réaction avec de l'azotate d'argent me semblait le plus propre à mon but et en effet il fut constaté que la réaction avait lieu quantitativement, tandis que les bromotoluènes n'étaient pas attaqués. En voici la preuve.

J'ai dissous 0.3267 gr. de bromure de benzyle dans de l'alcool dilué et j'y ai ajouté 30 c.M³. de solution $\frac{N}{10}$ d'azotate d'argent. Après quelques heures j'ai titré l'excès d'azotate

¹⁾ l. c.

dans le mélange homogène au moyen du rhodanate d'ammoniaque selon VOLHARD. (L'addition d'un peu d'acide azotique dilué faisait mieux ressortir le changement de couleur.) Ce titrage exigea 21,6 c.M³. de rhodanate en solution $\frac{N}{20}$, d'où il résulte qu'une quantité de bromure de benzyle de 0.3283 gr. a réagi. La réaction a donc lieu quantitativement. Cependant, le bromure de benzyle, dissous dans du toluène, ne se laisse pas déterminer par titrage avec une solution aqueuse d'azotate d'argent, parce que ces deux liquides ne se mêlent pas. Dès que j'eus ajouté assez d'alcool pour que le mélange devienne homogène, la réaction eut lieu quantitativement, quoique plus lentement que sans addition de toluène. Je donnerai quelques exemples pour prouver l'exactitude de ce que je viens de dire.

Les solutions furent exposées pendant 24 heures au contact d'azotate d'argent à la température ordinaire, et ensuite titrées au moyen de rhodanate.

I J'ai dissous 1.5833 gr. de bromure de benzyle dans environ 10 c.M³. de toluène. J'ai ajouté 99.9 c.M³. de solution aqueuse $\frac{N}{10}$ d'AgAzO₃ et tant d'alcool que les deux couches avaient disparu. Après un contact de 24 heures j'ai titré avec 7.5 c.M³. d'AmCAzS en solution $\frac{N}{10}$.
 Trouvé: 1.574 de bromure de benzyle.

II Employé: 0.8495 gr. de bromure de benzyle, dissous dans 5 c.M³. de toluène.
 Ajouté: 60 c.M³. d'AgAzO₃.
 Titré avec: 10.8 c.M³. de rhodanate $\frac{N}{10}$.
 Trouvé: 0.8413 gr. de bromure de benzyle.

La présence des bromotoluènes ne gêne pas la réaction, comme le montrent les expériences suivantes.

III Employé: 0.4775 gr. de bromure de benzyle.
 0.1335 gr. de para-bromotoluène.
 Ajouté: 10 c.M³. de toluène.
 40 c.M³. d'azotate d'argent en sol. $\frac{N}{10}$.
 Titré avec: 23.7 c.M³. de rhodanate d'ammonium en sol. $\frac{N}{20}$.

Trouvé: 76.3% de bromure de benzyle.

Calculé: 75.7% " " " "

IV. Employé: 0.2540 gr. de bromure de benzyle.

0.2226 gr. d'ortho-bromotoluène.

Ajouté: 10 c.M³. de toluène.

30 c.M³. d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$.

Titre avec: 30.— c.M³. de rhodanate $\frac{N}{20}$.

Trouvé: 53.8% de bromure de benzyle.

Calculé: 53.3% " " " "

V Employé: 0.2825 gr. de para-bromotoluène.

0.3033 gr. d'ortho- "

0.2870 gr. de bromure de benzyle.

Ajouté: 6 c.M³. de toluène.

30 c.M³. d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$.

Titre avec: 26.2 c.M³. de rhodanate $\frac{N}{20}$.

Trouvé: 33.1% de bromure de benzyle.

Calculé 32.9%.

Par titrage au moyen d'azotate d'argent, après addition d'alcool, le bromure de benzyle peut donc être dosé dans les mélanges des combinaisons monobromées à environ un pourcent près.

Il s'agissait maintenant de trouver une méthode pour le dosage de l'o- et du p-bromotoluène. M. BEILSTEIN, dans son manuel, a indiqué une méthode qui me semblait pratique. Il y est question de l'action du sodium métallique sur un mélange des deux isomères, par laquelle la combinaison para seule est attaquée en faisant naître un mélange d'hydrocarbures, qui se compose surtout de dibenzyle. De cette manière M. LOUGUININE ¹⁾ a obtenu de l'o-bromotoluène pur d'un mélange d'o- et de p-bromotoluène, dont il avait éliminé le p-bromotoluène pour la plus grande partie par congélation. Ce mélange fut dilué avec trois fois son volume d'éther de pétrole très volatil, et ensuite mis en contact,

¹⁾ Ber. 4, p. 415. (1871).

à la température ordinaire, avec des copeaux de sodium. Au commencement le métal fut vivement attaqué. Après avoir été renouvelés plusieurs fois, les copeaux demeurèrent enfin intacts; il restait de l'o-bromotoluène pur.

En répétant ces expériences, j'ai pris d'abord l'o- et le p-bromotoluène séparément en employant l'éther comme dissolvant, parce que LOUGUINIE indique, que la réaction dans ce liquide a lieu très rapidement.

J'ai dissous 0.3556 gr. de p-bromotoluène dans de l'éther absolument sec, dans lequel j'ai introduit ± 0.5 gr. de fil de sodium, de manière que le liquide couvrait tout à fait le métal. La réaction était très calme. Le lendemain la surface du fil de sodium était fort attaquée. Le liquide fut éloigné et le sodium fut lavé à plusieurs reprises avec de l'éther absolu pour le débarrasser complètement du p-bromotoluène. Ensuite j'ai dissous le sodium dans de l'alcool en refroidissant, j'ai ajouté de l'eau, j'ai acidulé ensuite et j'ai titré les deux liquides avec de l'azotate d'argent selon VOLHARD.

La quantité de brome que je trouvais correspond à 0.3547 gr. de p-bromotoluène, de sorte que cette réaction a eu lieu quantitativement.

J'ai traité de la même façon 0.3134 gr. d'ortho-bromotoluène. Après un contact de 24 heures le sodium semblait encore complètement intact. En titrant je n'avais besoin que de 0.3 c.M³. de solution $\frac{N}{10}$ d'AgAzO₃, correspondant à 0.005 gr. d'o-bromotoluène. Donc le sodium n'attaque guère ce corps.

Comme j'avais à examiner des mélanges de différents bromotoluènes en solution dans du toluène, j'ai renouvelé les expériences en employant ce dissolvant bien séché.

Les résultats obtenus étaient les mêmes:

Employé: 0.2951 gr. de p-bromotoluène.

Trouvé: 0.289 gr. de p-bromotoluène.

Employé: 0.2728 gr. d'o-bromotoluène.

Trouvé: 0.004 gr.

En solution dans du toluène aussi, le p-bromotoluène seul est transformé. Le bromure de benzyle en solution dans du toluène fut traité de la même manière avec du sodium. Il n'en fut guère attaqué.

Employé: 0.3394 gr. de bromure de benzyle.

Trouvé: 0.0025 gr.

Ainsi une méthode simple pour le dosage du p-bromotoluène semblait avoir été trouvée. Malheureusement elle était complètement inapplicable sur un mélange des trois corps. Dans ce cas les isomères sont tous les trois attaqués par le sodium, ainsi que le montrent les analyses suivantes.

I Employé: 0.4082 gr. de p-bromotoluène.

0.4118 gr. d'o-bromotoluène.

0.3288 gr. de bromure de benzyle.

Le titrage exigea 63.— c.M³. d'AgAzO₃ en solution $\frac{N}{10}$, ce qui concorde à 1.0773 gr. de toluènes monobromés.

II Employé: 0.2253 gr. de p-bromotoluène.

0.3595 gr. d'o-bromotoluène.

0.2983 gr. de bromure de benzyle.

Le titrage, exigeant 45.2 c.M³. de la solution d'AgAzO₃, indique la présence de 0.7712 gr. de C₇H₇Br.

III Employé: 0.1998 gr. de p-bromotoluène.

0.4449 gr. d'o-bromotoluène.

0.3152 gr. de bromure de benzyle.

Le titrage exigea 43.6 c.M³. de la solution d'AgAzO₃, d'où suit 0.7456 gr. de C₇H₇Br.

Evidemment nous avons affaire à une réaction complexe. La réaction primaire est celle du p-bromotoluène et du sodium, qui induit les réactions de l'o-bromotoluène et du bromure de benzyle avec le sodium. Selon la nomenclature de M.M. LUTHER et SCHILOW ¹⁾ le dérivé para est l'inducteur, les deux autres isomères sont les accepteurs, le sodium est l'acteur. Je fais suivre ici quelques analyses qui prouvent encore mieux que les précédentes que sous l'influence de

¹⁾ Zeitschr. f. Ph. Ch. 47, 780.

la réaction primaire le sodium attaque aussi bien le bromure de benzyle que l'o-bromotoluène. Dans les expériences suivantes les corps furent pris deux à deux. On verra que le mélange d'o-bromotoluène et de bromure de benzyle n'est pas plus attaqué que les composants, traités séparément.

Employé : 0.4155 gr. de para

0.2413 gr. d'ortho.

Trouvé : 0.5079 gr. de C_7H_7Br .

Employé : 0.3383 gr. de para.

0.2517 gr. de bromure de benzyle.

Trouvé : 0.5865 gr. de C_7H_7Br .

Employé : 0.2131 gr. d'ortho.

0.2648 gr. de bromure de benzyle.

Trouvé : 0.0051 gr. de C_7H_7Br .

J'ai examiné encore, si je pouvais me servir de cette réaction à basse température. Bien que la vitesse de la réaction fût plus petite à 0° , tous les trois isomères réagissent avec le sodium aussi bien dans de l'éther que dans du toluène.

J'ai examiné de même, si les bromotoluènes se comportent différemment envers du méthylate de sodium, mais aucun des deux ne fut attaqué, quand je les ai fait bouillir avec une solution concentrée de ce corps.

Dans le manuel de M. BEILSTEIN on trouve que l'o-bromotoluène, contenant un peu de para, peut être purifié par distillation de sa solution alcoolique, parce que ce dernier isomère passerait en premier lieu avec les vapeurs de l'alcool. Il me semblait que sur cette propriété on pourrait baser une méthode de dosage, sinon de séparation de ces deux isomères; pour cela il fallait que l'isomère ortho fût peu volatil en comparaison du dérivé para. Je trouvais au contraire, que les deux isomères étaient également volatils avec les vapeurs de l'alcool, ce qui suit de la détermination, à l'aide d'une balance de Westphal, du p. sp. des distillats, obtenus en distillant des solutions alcooliques de para et d'ortho-bromotoluène de concentration égale. Le p. sp. de l'alcool pur était de 0.817, à 15° , celui des distillats, obtenus par

distillation de la solution tant de l'ortho que du parabromotoluène, était de 0.828 à cette même température.

Comme je n'ai pas réussi à séparer ou à déterminer les deux isomères par voie chimique, j'ai eu recours à une méthode physique. Dans ce cas il était nécessaire d'éloigner d'abord le bromure de benzyle et l'excès du toluène, dont je me suis toujours servi en bromurant.

Pour ce qui concerne le toluène, j'ai examiné s'il était possible de l'évaporer sans changer la constitution du mélange d'o- et de p-bromotoluène. Pour cette distillation je me suis servi de l'appareil que représente la fig. 1. Le vase cylindrique, dans lequel on introduit le mélange, est entouré d'un autre vase en verre (emprunté à l'appareil BECKMANN), dans lequel on fait bouillir de l'alcool amylique. De cette manière toute la colonne, se composant de liquide et de vapeur, est maintenue à la température d'ébullition, tandis qu'un surchauffage vers la fin de la distillation peut être

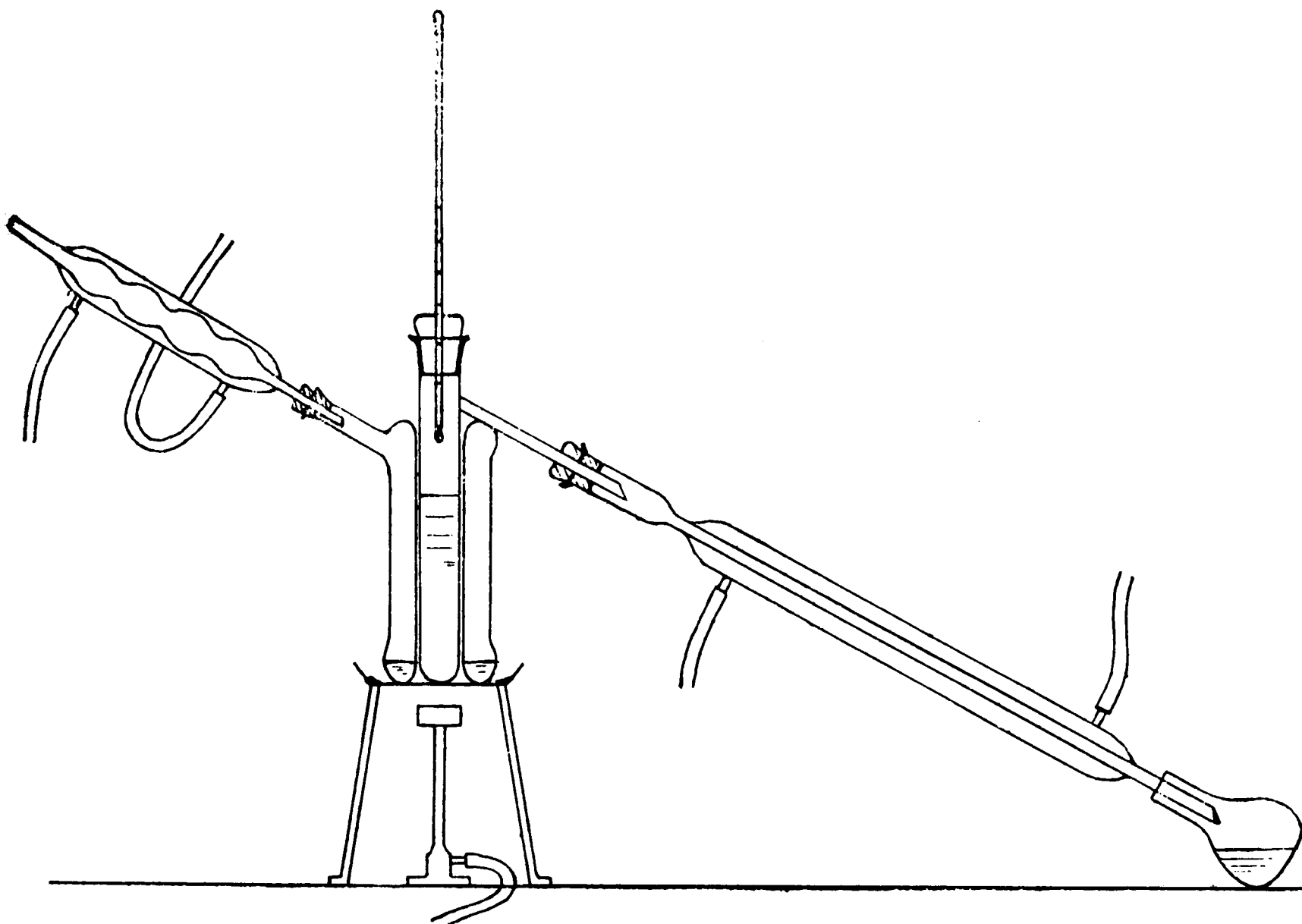


Fig. 1.

évité. La température monte pendant la distillation de 110° jusqu'à 115° pour s'abaisser enfin vers 110° , quand la plus grande partie du toluène est distillée.

J'ai dissous 4 gr. de p-bromotoluène dans 40 c.M³. de toluène d'un p. sp. de 0.870 à 16° ; le p. sp. de la solution était de 0.904 à 16° . Le p. sp. des 10 c.M³. de toluène, qui distillaient les premiers, était de 0.872 à 16° , celui des portions suivantes, également de 10 c.M³., était le même. Le p. sp. de toluène, distillé de la manière décrite sur de l'o-bromotoluène, était de même de 0.872 à 16° . Les deux isomères sont donc tous les deux peu volatils avec les vapeurs de toluène.

Ensuite j'ai dissous un mélange d'ortho- et de parabromotoluène, fondant à $+0.3^{\circ}$, dans 50 c.M³. de toluène. Dans l'appareil, décrit plus haut, le toluène fut presque entièrement chassé par distillation. Le liquide, obtenu de cette manière, fut débarrassé des restes de toluène en le chauffant dans le vide pendant une heure à 70° (thermomètre dans le bain). Le mélange, débarrassé ainsi de son toluène, fut ensuite distillé dans le vide. Le point de solidification fut trouvé à $+0^{\circ}.5$; il s'ensuit, en premier lieu, qu'en agissant ainsi le toluène peut être complètement éloigné du mélange, et en second lieu, que par ce traitement la constitution n'en est pas modifiée. On verra la même chose plus tard, lorsqu'il s'agira de l'examen de mélanges artificiels.

Il est donc possible d'éloigner le toluène du mélange selon la méthode que je viens de décrire. Pour arriver à ce but pour le bromure de benzyle, j'ai tâché de le transformer avec de l'ammoniaque alcoolique en benzylamine, et d'éloigner ensuite ce corps avec de l'acide dilué. La transformation au moyen d'ammoniaque alcoolique a lieu quantitativement, bien qu'avec lenteur. Le bromure de benzyle se laisse cependant plus facilement éloigner au moyen de diméthylaniline. Il forme avec ce corps un produit d'addition cristallisé. Comme le toluène a une influence ralentissante sur cette réaction, on fait bien de l'éloigner auparavant pour

la plus grande partie par distillation. Après l'addition de diméthylaniline on chauffe peu à peu jusqu'à ce qu'un trouble commence à se manifester. Bientôt, en refroidissant, la masse se solidifie par la formation de bromure de diméthylbenzylaniline

La diméthylaniline de DE HAEN, dont je me suis servi, avait été distillée auparavant dans le vide. Elle distilla constamment à 108° sous une pression de 50 m.M. et elle était presque incolore.

J'ai mélangé 0.5013 gr. de bromure de benzyle avec environ 0.5 gr. d'ortho- et autant de para-bromotoluène, et avec 1.5 c.M³. de toluène. J'ai ajouté 1.5 c.M³. de diméthylaniline et j'ai chauffé le mélange jusqu'à ce qu'il se troublât. Après plusieurs jours de repos j'ai décanté le liquide, et j'ai lavé les cristaux à plusieurs reprises avec de l'éther, dans lequel ils sont insolubles. Enfin je les ai dissous dans de l'acide azotique dilué et j'ai ensuite titré le brome selon VOLHARD; j'ai trouvé 0.504 gr. de bromure de benzyle, d'où il suit que ce corps se combine complètement avec la diméthylaniline.

J'ai épuisé à plusieurs reprises le liquide décanté, auquel on avait ajouté auparavant l'extrait éthérique, d'abord avec de l'acide azotique très dilué et ensuite avec de l'eau; puis l'éther fut chassé. Le liquide qui restait, à savoir le mélange d'ortho et de para, n'avait plus l'odeur piquante du bromure de benzyle et ne se troublait pas par l'addition d'AgAzO₃ en solution alcoolique. Enfin j'ai éloigné les restes des différents dissolvants, l'eau et l'éther, par une distillation dans le vide. J'ai obtenu un liquide qui ne se compose que d'o- et de p-bromotoluène.

Pour avoir une connaissance complète du produit de la bromuration du toluène, il fallait encore déterminer la constitution de ce liquide par voie physique. Il est évident que l'on devait se servir des points de solidification, ou des poids spécifiques. J'ai choisi la détermination des p. d. s., parce que les p. sp. ne diffèrent que peu (la différence est de 0.018 à 64°). Plus tard je me suis servi quelques fois

de la détermination des p. sp. pour constater l'absence d'autres corps (de produits polybromés).

Les p. d. s. de l'ortho et du parabromotoluène diffèrent de 50° , de sorte que la constitution des mélanges peut être déterminée d'une manière très exacte au moyen de la courbe des p. d. s. J'ai déterminé cette courbe à l'aide de l'appareil de Roozeboom ¹⁾. J'ai refroidi pour les températures de 0° à -10° au moyen d'un mélange de glace et de sel marin, pour les températures plus basses au moyen d'un mélange d'alcool et de neige carbonique, en me servant d'un verre à vacuum de WEINHOLD. En introduisant par petites quantités cette neige dans l'alcool, j'ai purégler aisément la température du bain. Pour les températures au-dessus de -5° je me suis servi d'un thermomètre à mercure, indiquant des dixièmes de degrés, pour les températures basses d'un thermomètre à toluène, contrôlé par la „Technische Reichsanstalt". Bien qu'il n'eût qu'une division en degrés, il était aisé d'estimer les dixièmes au moyen de la loupe, parce que ces degrés avaient 2 m.M. de long. La température du bain fut tenue à deux ou trois degrés au-dessous du p. d. s. La température marquée par le thermomètre, plongé dans le corps dont on voulait déterminer le p. d. s., fut notée, d'abord chaque minute et ensuite, pendant le temps que la masse se solidifiait, chaque demi-minute.

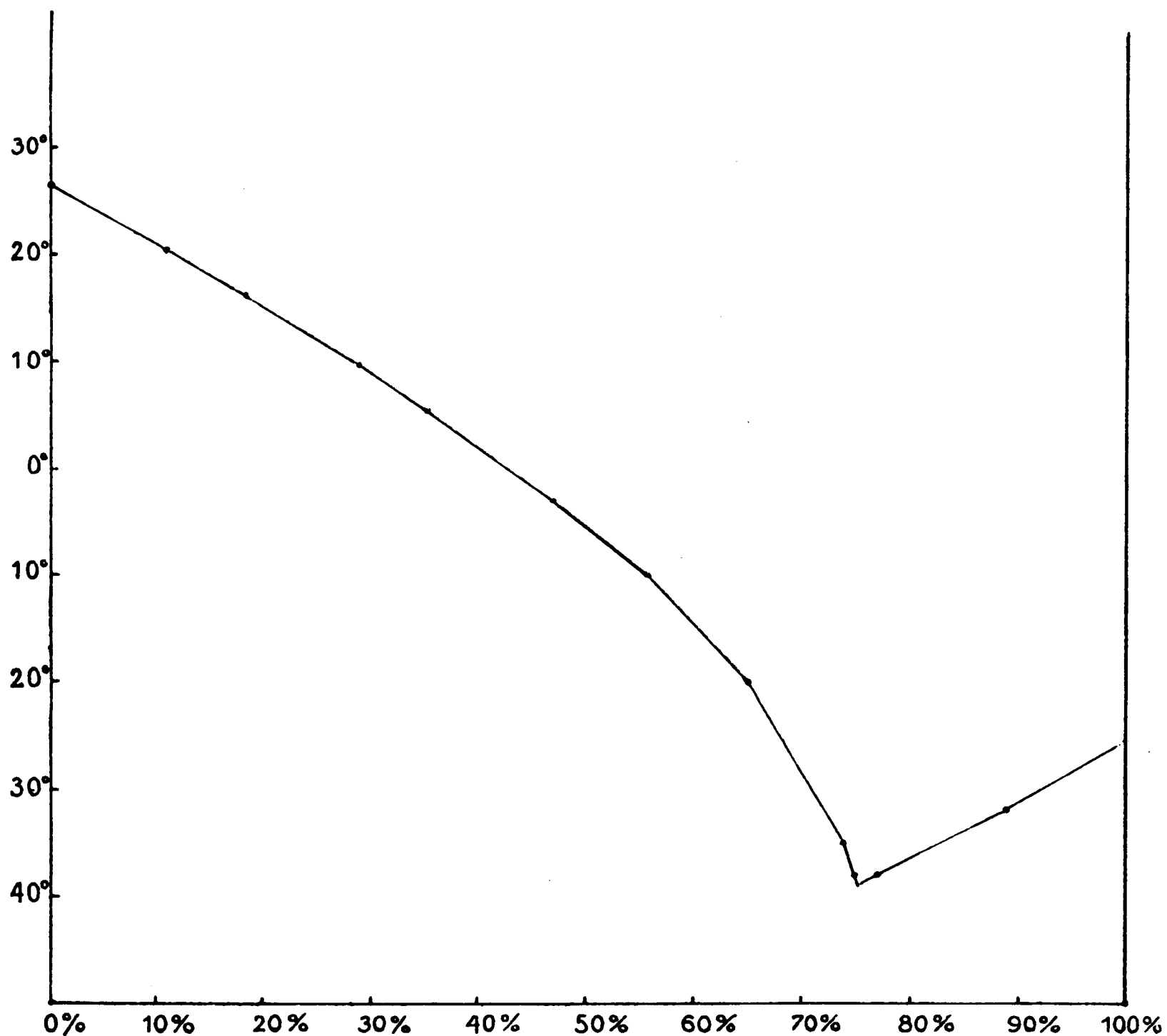
J'ai déterminé plusieurs fois de suite le p. d. s. et indiqué comme p. d. s. la valeur moyenne des chiffres trouvés, qui ne différaient que peu. Ainsi j'ai trouvé comme p. d. s. du p-bromotoluène pur $+ 26^{\circ}.7$. Les p. d. s. pouvaient être aisément déterminés. Il paraît que les bromotoluènes ont une chaleur de fusion assez grande. Après que la température fut tombée de 1° à $1\frac{1}{2}^{\circ}$ au-dessous du p. d. s., elle monta rapidement lorsqu'on agita le liquide. Le point le plus élevé, qui pouvait être maintenu pendant quelques minutes, fut noté comme p. d. s. Seulement quand on

¹⁾ Ph. Ch. 30, p. 431.

approche du point eutectique il est difficile de déterminer précisément les p. d. s., et on trouve par conséquent des valeurs différant d'un demi-degré. Donc, lorsqu'il s'agit de déterminer la constitution d'un mélange, dont le p. d. s. est situé auprès de ce point, on fait bien d'ajouter une quantité déterminée de la combinaison para.

Voici les p. d. s., trouvés.

% d'ortho.	P. d. s.	% d'ortho.	P. d. s.
0.—	+ 26°.7	65.1	— 19°.8
11.1	20°.7	73.7	— 34°.9
18.7	16°.3	74.3	— 35°.3
29.1	9°.7	75.3	— 38°.2
35.5	5°.5	76.8	— 38°.3
47.0	— 2°.7	88.8	— 32° —
55.7	— 9°.7	100.0	— 25°.75



Pourcents d'ortho-bromotoluène.

Fig. 2.

Le point eutectique de ces mélanges est donc situé près de $-38^{\circ}.3$; la constitution du mélange est alors de 76 % d'ortho et de 24 % de para. La représentation graphique montre une courbe très régulière.

Plus tard je trouvais, que les mélanges d'ortho et de para examinés contenaient tous de 35 % jusqu'à 47 % d'ortho. Les p. d. s. de ces mélanges diffèrent de $8^{\circ}.2$; il s'ensuit qu'entre ces limites une augmentation de 1.4 % d'ortho cause une dépression d'un degré. Comme le p. d. s. peut être déterminé à $0^{\circ}.1$ ou $0^{\circ}.2$ près, il s'en suit que la constitution du mélange peut être déterminée à 0.2 % près.

Examen de mélanges artificiels.

Avant de déterminer la constitution des produits de la bromuration, j'ai examiné des mélanges artificiels, ressemblant autant que possible à ceux que j'aurais à examiner plus tard. Dans ce but j'ai dissout dans 50 c.M³. de toluène des quantités déterminées d'o- et de p-bromotoluène, ainsi que de bromure de benzyle. Puis j'ai ajouté dans l'obscurité un peu de brome (puisque dans la lumière le brome réagit immédiatement sur le toluène, il fallait ajouter l'halogène dans l'obscurité). Une petite portion de ce mélange fut versée tout de suite dans un ballon contenant une solution d'iodure de potassium, dont le poids était connu, et le reste dans un matras contenant une solution de thiosulfate, pesée aussi auparavant. Après que, par agitation, le brome eût disparu dans les deux matras, je quittai la chambre noire et je pesai de nouveau les appareils. Je savais maintenant quelle partie du liquide avait été versée dans l'iodure, tandis qu'en même temps le poids de toute la quantité en découlait. L'iode mis en liberté fut titré avec du thiosulfate. Ensuite ce même liquide fut titré avec une solution $\frac{N}{10}$ de soude caustique pour savoir, si dans l'obscurité le brome n'avait pas déjà attaqué le

toluène pendant ce court contact. Comme la formation d'acide bromhydrique ne pouvait être constatée, la réaction n'avait pas eu lieu.

La partie du liquide, dans laquelle le bromure de benzyle allait être dosé, fut séparée de la couche aqueuse; la couche toluénique fut lavée à quelques reprises avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que cette eau ne donnât plus de réaction avec de l'azotate d'argent. Ensuite une quantité déterminée de solution $\frac{N}{10}$ d'AgAzO₃ fut ajoutée, et une quantité d'alcool suffisante pour faire disparaître les deux couches. Après 24 heures l'excès d'AgAzO₃ fut titré selon VOLHARD. Quelques c.M³. d'AgAzO₃ furent alors de nouveau ajoutés. Après 24 heures l'AgAzO₃ fut titré pour voir si la réaction était finie. Plus tard, en examinant les produits de la bromuration, j'ai toujours dosé le bromure de benzyle dans deux portions, qui devaient donner des résultats concordants. De cette manière le bromure de benzyle peut donc être dosé.

Dans mes expériences où il s'agissait de la bromuration, l'acide bromhydrique qui se formait fut recueilli dans des flacons laveurs et titré ensuite. De cette manière je trouvai la quantité totale des corps bromés, parce qu'à chaque molécule de HBr correspond une molécule de produit monobromé : $C_7H_8 + Br_2 = C_7H_7Br + HBr$. Enfin, par la détermination du p. d. s., le rapport de l'o- et du p-bromotoluène fut trouvé, de sorte que la composition était alors complètement connue. Avant de pouvoir déterminer le p. d. s., la portion principale de la solution toluénique, qui avait été versée dans du thiosulfate, devait être soumise aux opérations suivantes. Elle fut séparée de la couche aqueuse, et épuisée quelques fois avec de l'eau pure. Alors le toluène fut chassé à l'aide de l'appareil de la fig. 1. Comme il a été démontré plus haut, le rapport entre l'ortho et le para n'est pas modifié par cette opération. Lorsque le toluène avait été éloigné ainsi pour la plus grande partie, le résidu

fut mélangé avec un volume égal de diméthylaniline, puis chauffé jusqu'à l'apparition d'un trouble, et enfin mis dans la chambre noire pendant 5 ou 6 jours. Le bromure de benzyle s'était alors complètement combiné à la base. Le liquide fut ensuite décanté à travers un tampon de ouate, et les cristaux furent lavés à quelques reprises avec de l'éther sec pour les débarrasser entièrement d'o- et de p-bromotoluène. Les liquides, après avoir été réunis, furent épuisés au moyen d'acide azotique très dilué pour éloigner l'excès de diméthylaniline, puis lavés plusieurs fois avec de l'eau jusqu'à neutralisation de la lessive; ensuite l'éther fut chassé. Le mélange d'o- et de p-bromotoluène qui reste, fut débarrassé des dernières traces de toluène, d'eau et d'éther en le chauffant dans le vide pendant quelque temps dans un bain d'air à 70°. Ensuite il fut distillé dans le vide et recueilli dans le tube, dans lequel le p. d. s. peut être déterminé tout de suite de la manière, décrite plus haut. De cette façon j'ai trouvé avec une précision très satisfaisante la constitution de ces mélanges, comme le prouvent les analyses suivantes.

I Employé: 6.0360 gr. de p-bromotoluène.

2.2936 gr. d'o-bromotoluène.

2.1147 gr. de bromure de benzyle.

Ajouté: ± 50 c.M³. de toluène et dans l'obscurité un peu de brome

Versé dans une solution d'iodure de potassium: 9.29 gr.

" " " " de thiosulfate: 43.25 gr.

Titrage d'acide bromhydrique: absent.

Après lavage le bromure de benzyle fut titré avec de l'AgAzO₃ en solution alcoolique diluée: on ajouta à la quantité la plus petite 35 c.M³. d'une solution $\frac{N}{10}$ d'AgAzO₃. Après 24 heures, on titra avec 13.4 c.M³. d'une solution $\frac{N}{10}$ de rhodanate d'ammonium.

Disparu: 21.6 c.M³., correspondant à 2.16×171 m.g. = 369.4 m.g. de bromure de benzyle.

Après lavage et distillation du toluène etc., le p. d. s. du mélange d'o- et de p-bromotoluène fut trouvé à $+10^{\circ}.6$, ce qui correspond à une composition de 27.7 % d'ortho et de 72.3 % de para, tandis que ces corps avaient été mêlés dans un rapport de 27.5 % à 72.5 %.

	Trouvé	Employé
p-Bromotoluène:	57.8 %	57.8 %
o Bromotoluène:	22.2 %	22.— %
Bromure de benzyle:	20.— %	20.2 %
II. Employé: 5.0667 gr. de para.		
	1.7174 gr. de d'ortho.	
	1.3540 gr. de bromure de benzyle.	

Ajouté: 50 c M^s. de toluène et un peu de brome.

Trouvé, par titrage d'une portion connue, 150 m.g. de bromure de benzyle, tandis qu'en réalité il y en avait 153 m.g. Trouvé comme p. d. s. du mélange d'o- et de para: $+12^{\circ}.1$, correspondant à une composition de 25.2 % d'ortho et 74.8 % de para, tandis que ces corps avaient été réunis dans le rapport de 25.3 à 74.7.

	Trouvé	Employé.
p-bromotoluène:	62.6 %	62.3 %
o-bromotoluène:	21.1 %	21.1 %
Bromure de benzyle:	16.3 %	16.6 %

D'après ces analyses il est évident que la méthode, don je me suis servi, donne des résultats très satisfaisants. Le bromure de benzyle peut être dosé dans les limites d'un demi pourcent, tandis que le p. d. s. du mélange nous donne le rapport du para et de l'ortho avec une précision d'environ 0.3 %.

CHAPITRE IV.

La bromuration

Après avoir trouvé la méthode de dosage des trois dérivés monobromés du toluène, j'ai passé aux recherches que je m'étais proposé de faire, savoir la bromuration du toluène sous différentes circonstances. J'ai examiné ce qui se forme

- 1° dans l'obscurité et à différentes températures;
- 2° dans l'obscurité en présence de quelques transporteurs de brome;
- 3° sous l'influence de la lumière à différentes températures;
- 4° sous l'influence de la lumière en présence de transporteurs.

La bromuration fut exécutée dans un ballon d'un contenu d'environ 250 c.M³., bouché à l'émeri. Le bouchon faisait corps avec un tube, dont la partie inférieure plongeait jusqu'au fond du matras, tandis que la partie supérieure était capillaire et scellée à la lampe. Le matras était combiné à un réfrigérant ascendant et à des flacons laveurs, comme l'indique la figure 3. Dans les deux premiers flacons se trouvait de l'eau, le troisième, qui était

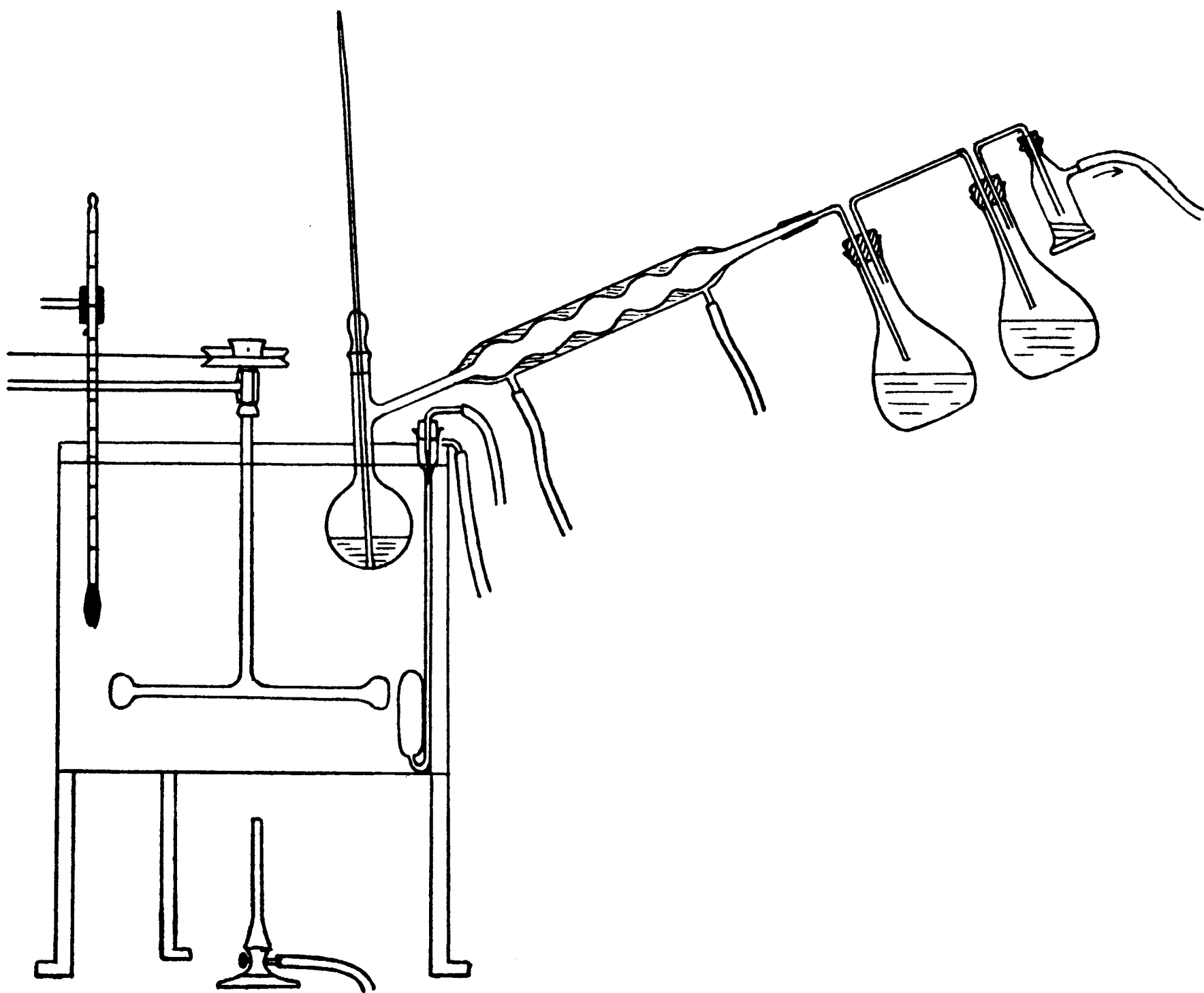


Fig. 3.

le plus éloigné du réfrigérant, contenait environ 15 c.M³.
de potasse caustique $\frac{N}{10}$.

Le ballon, dans lequel la bromuration allait avoir lieu, était placé dans un bain maintenu à une température constante au moyen d'un régulateur à toluène; à des températures élevées l'eau fut couverte d'une couche d'huile de paraffine pour diminuer l'évaporation. A 100° je me suis servi d'une solution concentrée de chlorure de calcium au lieu d'eau, et d'un thermo-régulateur à xylène. Pour chauffer j'ai employé des flammes incolores, entourées de tubes en amiante pour écarter toute lumière. Dans le cas où j'avais besoin d'un peu de lumière, j'ai employé une petite flamme entourée d'un verre rouge.

J'ai introduit chaque fois 50 c.M³. de toluène dans le ballon; et aussitôt que sa température était devenue celle du bain j'ai ajouté rapidement et dans l'obscurité 3 c.M³. de brome, en prenant soin de fermer immédiatement l'appareil et en couvrant le bouchon d'une couche de collodium. A 25° le brome n'avait pas encore disparu après une semaine; à 50° cependant il disparut avant trois jours, bien que le liquide conservât toujours une couleur jaunâtre, causée par les dernières traces de brome, qui disparaissent très lentement. L'acide bromhydrique formé par la réaction est absorbé totalement dans les flacons laveurs.

Après refroidissement du mélange dans le ballon, on abaissa le tube de verre dans le troisième flacon laveur sous le niveau du liquide, on cassa la pointe capillaire du tube vertical et l'on fit passer un courant d'air par l'appareil au moyen d'une trompe. Après que le courant eût passé pendant 4 ou 5 heures à travers le liquide, le toluène ne contenait encore que des traces d'acide. J'ai supposé que par cette opération la composition du mélange ne change pas, ce qui est très vraisemblable, après ce qui a été dit dans le chapitre précédent. Ensuite l'appareil fut démonté, et si le mélange, formé par la réaction, était

encore coloré par le brome, il fut versé dans une solution d'iodure de potassium, et traité ensuite de la manière décrite plus haut.

Les solutions d'acide bromhydrique furent réunies et pesées; une portion fut titrée. La lessive dans le dernier flacon fut titrée à l'aide d'une solution d'acide oxalique; dans la plupart des cas elle n'avait été neutralisée que pour les deux tiers au plus. La détermination de l'HBr nous indique la quantité totale des produits monobromés; le titrage avec de l'azotate d'argent nous donne la quantité du bromure de benzyle, le p. d. s. du mélange d'o- et de p-bromotoluène enfin nous donne le rapport dans lequel ces isomères ont été formés. Le produit de la bromuration est donc exactement connu, tandis que la détermination du p. sp. du mélange d'o- et de para nous peut renseigner sur la formation de corps polybromés.

Bromuration dans l'obscurité sans transporteur de brome.

Employé: 50 c.M³. de toluène.

3 c.M³. de brome.

(env. 8 mol. de toluène sur 1 mol. de brome.)

	N ^o .	Bromure de benzyle.	Valeur moyenne.	P. d. s.	P. d. s. en moyenne.
T = 25°	1	10.5 %	10.6 %	+ 2° 8	+ 2° 5
	2	11.3 ,		+ 2° 1	
	3	10.2 ,		+ 2° 4	
	4	10.5 ,		+ 2° 8	
T = 50°	1	44.2 ,	43.7 %	+ 0° 8	+ 1° 0
	2	43.6 ,		+ 0° 7	
	3	—		+ 1° 0	
	4	43.4 ,		+ 1° 5	
T = 75°	1	87.2 ,	86.3 %	— 1° 3	— 1° 5
	2	85.0 ,		—	
	3	86.8 ,		— 1° 8	
T = 100°	1	102.5 ,	100 %		
	2	98.0 ,			

T.	Composition du produit de la bromuration			Composition du mélange	
	ortho	para	bromure de benzyle	d'ortho	et de para
25°	35.5	53.9	10.6	39.7	60.3
50°	23.5	32.8	43.7	41.8	58.2
75°	6.2	7.5	86.3	45.3	54.7
100°	—	—	100.0	—	—

Il paraît donc qu'en bromurant dans l'obscurité sans addition d'un transporteur, la teneur en bromure de benzyle augmente à mesure que la température s'élève. Cette augmentation est de 33 % pour une élévation de température de 25° à 50°, donc de

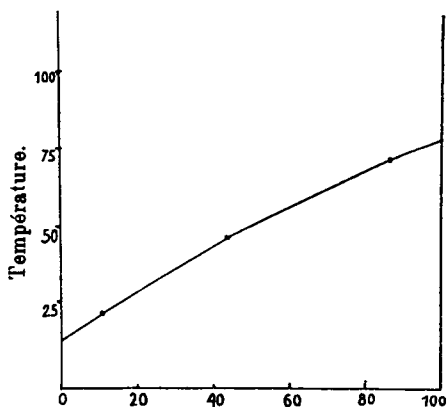


Fig. 4.

1.33 % par degré, tandis qu'elle est de 43 % environ, quand la température s'élève de 50° à 75°, donc en moyenne de 1.72 % par degré. L'augmentation est donc un peu plus grande à des températures élevées qu'à des températures plus basses. Si une extrapolation est permise, on trouverait qu'à des températures au-dessous de 17° il ne se forme pas de bromure de benzyle dans l'obscurité, tandis qu'au-dessus de 83°, c'est ce produit qui se forme à l'exclusion des autres. Il va sans dire que les expériences doivent encore confirmer ces hypothèses.

Le produit de la bromuration contient plus de para que d'ortho-bromotoluène. Le rapport entre ces corps change peu, mais pourtant d'une manière sensible avec la température; par une élévation de la température de 50° la teneur en corps ortho augmente de 5 %.

Le p. sp. du mélange d'ortho- et de para-bromotoluène, obtenu par bromuration du toluène à 25°, se trouvait être de 1.3598 à 64°.6, tandis que par la détermination du p. d. s. on calcule un p. sp. de 1.3598 à 64°. Par conséquent le mélange ne contenait pas de corps bibromés, ou du moins leur quantité était excessivement petite; les p. sp. de ces derniers corps étant beaucoup plus grands que ceux des combinaisons monobromées, une teneur très petite en produits bibromés causerait déjà une augmentation considérable du p. sp. du mélange. Le p. sp. des dibromotoluènes est en moyenne 1.812 à $20^{\circ}/4^{\circ}$, celui de l'o-bromotoluène est 1.422 à cette même température (SEUBERT, Ber. 22, p. 2520). Une addition d'un pourcent de dibromotoluène à ce dernier corps fait donc augmenter le p. sp. à cette température de 0.004 environ. Si l'on suppose que la différence des p. sp. de mono- et de dibromotoluène à 64° est à peu près la même qu'à 20°, il résulterait du p. sp. du mélange mentionné plus haut, qui est de 0.0006 plus grand que la valeur calculée du poids spéc., que ce mélange pourrait contenir $1/7$ % d'un dibromotoluène au plus. La présence d'un peu du corps méta ne se manifeste pas de cette manière, parce que son p. sp. se trouve entre les p. sp. des deux autres isomères (voir FEITLER, Zeitschr. f. Phys. Chem. 4, p. 66).

Le toluène, obtenu de la p-toluidine purifiée par cristallisation, fut bromé à 50°. Le produit de la réaction était identique, si l'on néglige les fautes de l'analyse, à celui qu'on obtient à cette température par la bromuration d'un toluène, purifié seulement par fractionnement.

Il contenait 43.9 % de bromure de benzyle, tandis que le mélange d'ortho et de para se solidifiait à 1°.7, de sorte que sa composition était 22.9 % d'ortho, 33.2 % de para, 43.9 % de bromure de benzyle. La pureté du toluène, dont je me suis servi d'ordinaire pour mes expériences, était donc satisfaisante.

*Bromuration dans l'obscurité avec le bromure
d'antimoine comme transporteur.*

Le bromure d'antimoine de DE HAEN, dont je me suis servi, était une préparation se composant de cristaux blancs, brillants; je trouvai par titrage avec de l'azotate d'argent, qu'il était complètement pur. Il se dissout facilement dans du toluène. Les mélanges obtenus par la bromuration furent dosés comme il a été indiqué ci-dessus; le bromure d'antimoine fut titré en même temps que le bromure de benzyle avec de l'azotate d'argent. Pour calculer la teneur en bromure de benzyle le nombre de c.M³. exigé par le bromure d'antimoine fut soustrait du chiffre total. J'ai éloigné ce transporteur de la portion principale du produit de la bromuration en agitant avec de l'eau; l'oxybromure qui s'était déposé fut éloigné en filtrant. Pour plus de clarté je fais suivre ici le calcul d'une analyse. La température pendant la bromuration était toujours de 50°, tandis que la lumière était exclue.

Employé: 50 c.M³. de toluène, 3 c.M³. de brome. Dissous dans le toluène 722 m.g. de bromure d'antimoine. Après 3 jours le brome avait disparu. Le produit de la réaction fut introduit dans un ballon et pesé, après que l'acide bromhydrique avait été transporté dans le flacon laveur au moyen d'un courant d'air. Poids du produit total: 62.82 gr. J'en ai pris trois portions, à savoir de 4.52 gr., de 4.09 gr. et de 4.43 gr.

A la première portion j'ai ajouté 22.6 c.M³. d'azotate d'argent en solution $\frac{N}{10}$, et tant d'alcool qu'il en fallait pour rendre le liquide homogène. Le lendemain je l'ai titré d'après VOLHARD avec du rhodanate d'ammonium en solution $\frac{N}{10}$, dont il exigea 7.65 c.c.

Ajouté à la deuxième portion: 25.35 c.M³. d'AgAzO₃.

Titré avec 11.55 c.M.³ d'AmCAzS.

Le titrage du bromure de benzyle, du bromure d'antimoine et de l'acide bromhydrique qui n'avait pas distillé exigeait donc:

d'après le premier titrage $\frac{62.82}{4.52} \times 14.95 = 207.8 \text{ c.M}^3$. de solution $\frac{N}{10}$ d'AgAzO₃, d'après le deuxième 211.9 c.M³. En moyenne: 209.85 c.M³.

(D'ordinaire la concordance était bien meilleure).

La troisième portion fut agitée avec de l'eau et titrée avec de l'alcali caustique en solution $\frac{N}{10}$. Le titrage exigea 4.15 c.M³.; la quantité totale aurait donc exigée 58.85 c.M³. de cette solution ou 58.27 c.M³. d'une solution $\frac{N}{10}$. Dans le vase, dans lequel la réaction avait eu lieu, se trouvait encore un peu d'une matière solide, vraisemblablement un peu d'oxybromure, après que le produit de la réaction en eut été éloigné. Le brome qu'elle contenait exigea 3.65 c.M³. d'AgAzO₃, de sorte que le mélange de SbBr₃ et de HBr exige $58.27 + 3.65 = 61.9 \text{ c.M}^3$. Comme 722 m.g. de SbBr₃ exigent 60.2 c.M³. d'AgAzO₃ ou de KOH en solution $\frac{N}{10}$, il s'ensuit que l'acide bromhydrique dans le toluène en exige 1.7 c.M³.

Le bromure de benzyle correspond donc à 209.85 — $58.27 = 151.6 \text{ c.c.}$ d'AgAzO₃ en solution $\frac{N}{10}$.

La solution de l'acide bromhydrique dans les flacons laveurs pesait 371.3 gr. Deux portions en furent prises et titrées. La première, pesant 13.13 gr., exigea 19.2 c.M³. d'alcali en solution $\frac{N}{10.1}$, la deuxième d'un poids de 12.27 gr. en exigea 17.95 c.M³. Pour la quantité entière on trouve donc: d'après la première détermination 542.95 c.M³.; d'après la deuxième 543.2 c.M³.; en moyenne 543.1 c.M³. d'alcali en solution $\frac{N}{10.1}$ ou 537.7 c.M³. en solution $\frac{N}{10}$.

J'avais introduit dans le dernier flacon laveur 15 c.c. d'alcali; la réaction finie, je l'ai titré avec une solution $\frac{N}{10}$ d'acide oxalique, dont il exigea 11.3 c.M³., de sorte que 3.55 c.M³. avaient été neutralisés par l'acide bromhydrique. En totalité il s'était donc formé une quantité de HBr correspondant avec $537.7 + 3.55 + 1.7 = 542.95$ c.M³. d'alcali en solution $\frac{N}{10}$. La teneur en bromure de benzyle du mélange est donc de $\frac{151.6}{542.95} \times 100 = 27.9\%$.

Après que le bromure d'antimoine, le toluène et le bromure de benzyle avaient été éloignés de la manière décrite plus haut, le p. d. s. du mélange résultant d'ortho et de para se trouva être de $+3^{\circ}.1$, d'où il résulte qu'il devait se composer de 38.9% du premier et 61.1% du second corps. La composition complète du produit de la bromuration est donc: 28.0% d'ortho, 44.1% de para, 27.9% de bromure de benzyle.

Voici un tableau synoptique de la composition du produit de la bromuration en augmentant de plus en plus la quantité de bromure d'antimoine, et en travaillant dans l'obscurité.

Employé: 50 c.M³. de toluène.

3 c.M³. de brome. T. = 50°.

SbBr ₃ en m.g.	Mol. de SbBr ₃ sur 1 mol. de Br ₂ .	P. d. s. du mélange d'o- et de p-.	Composition du mélange		Composition du produit de la bromuration		
			d'o-	et de p-.	ortho	para	bromure de benzyle.
0	0	+ 1°.—	41.8	58.2	23.5	32.8	43.7
36	0.0017	+ 2°.2	40.1	59.9	22.4	33.4	44.2
180	0.0084	+ 3°.1	38.9	61.1	24.0	37.8	38.2
352	0.016	+ 3°.5	38.3	61.7	26.0	42.0	32.0
722	0.034	+ 3°.1	38.9	61.1	28.0	44.1	27.9
1900	0.089	—	—	—	81.3		18.7

Il est donc évident que le bromure d'antimoine favorise l'entrée du brome dans le noyau benzénique; seulement son influence n'est pas très grande. Une aduition de 36 m.g. ne change pas sensiblement la composition du produit de

la bromuration; par l'addition de 0.0084 mol. de SbS_3 par mol. de Br_2 cependant, la teneur en bromure de benzyle devient de 6 % plus petite que celle qui est obtenue sans addition de transporteur, par l'addition de la quantité double de bromure de 12 %. Par l'addition d'une quantité quadruple

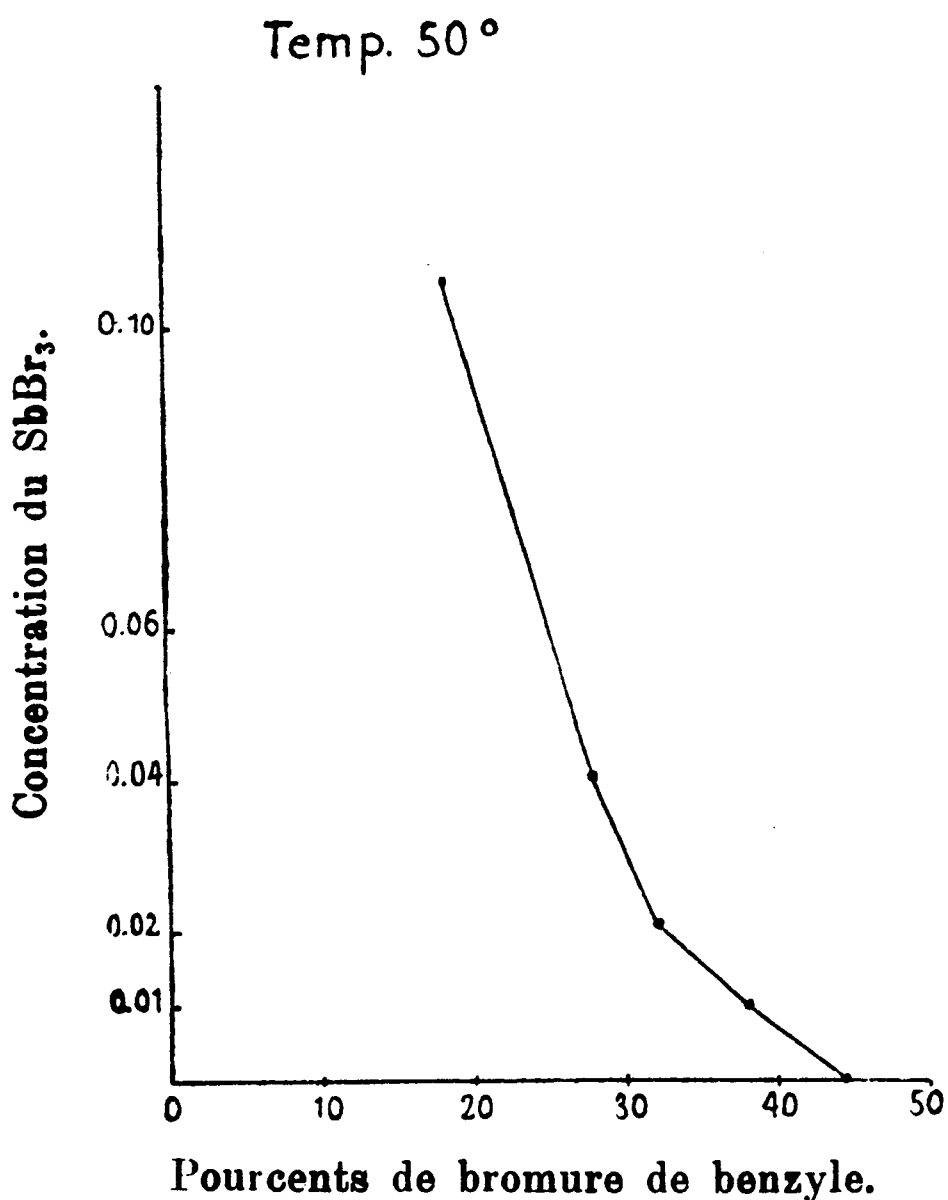


Fig. 5.

la teneur en bromure de benzyle est seulement de 4 % plus petite que celle qui est obtenue par l'addition de la portion double, tandis qu'une quantité de 1900 m.g. n'exerce que la double influence d'une quantité de 352 m.g. La teneur en bromure de benzyle diminue donc avec la concentration du bromure d'antimoine, bien qu'il n'y ait pas de

rapport constant entre cette diminution et la concentration. Le rapport, dans lequel se forment l'ortho- et le para-bromotoluène, change très peu par l'addition de bromure d'antimoine en faveur du dernier corps.

En outre j'ai fait quelques expériences à une température de 100° et dans l'obscurité. J'ai trouvé que 36 m.g. de SbBr_3 n'exercent point d'influence, tandis qu'après l'addition de 360 m.g. le produit de la bromuration contenait seulement 73 % de bromure de benzyle, de sorte que pour cette concentration du transporteur la quantité du bromure nommé, qui se forme, diminue davantage à 100° qu'à 50°.

Employé: 50 c.M³. de toluène. T. = 100°.

3 c.M³. de brome.

SbBr₃ en m.g.

Bromure de benzyle.

0

100 %

36

100 „

360

73 „

Bromuration dans l'obscurité en présence de bromure d'aluminium.

Ou sait que le bromure d'aluminium est un transporteur excellent. Aussi sa grande influence saute aux yeux dans la bromuration du toluène.

Je me suis servi de poudre d'aluminium qui se transforme immédiatement en bromure par l'addition de brome. J'ai attendu un certain temps (1½ ou 2 jours) pour être sûr que tout le brome avait disparu.

La température était toujours de 50°.

Pour commencer j'ai ajouté 27 m.g. de poudre d'aluminium à 3 cM³. de brome et 50 cM³. de toluène; dans ces circonstances aucune trace de bromure de benzyle ne se forme; on obtient un mélange d'o- et de p-bromotoluène avec un p. d. s. de — 4°.5, ce qui correspond à la composition: 49.2 % d'ortho et 50.8 % de para. J'ai éloigné le bromure d'aluminium en agitant avec de l'eau et en filtrant le peu d'oxyde qui se dépose par suite de cette opération.

Ensuite j'ai fait une expérience avec 2.7 m.g. d'aluminium sur 3 cM³. de brome, donc avec 0.002 mol. de bromure d'aluminium sur une mol. de brome. J'ai cru remarquer que dans cette concentration le transporteur n'exerce pas encore une influence sensible sur la composition du produit de la bromuration. Je trouvais 43.1 % de bromure de benzyle. Le p. d. s. du mélange des bromotoluènes était de — 0°.5, donc un peu plus bas que celui du mélange obtenu sans transporteur à 50°. J'ai fait une nouvelle expérience en ajoutant la triple quantité, donc 8.1 m.g. d'aluminium.

Cette petite quantité est capable d'empêcher tout à fait la formation de bromure de benzyle. Le p. d. s. du mélange d'o- et de p-bromotoluène était de $-0^{\circ}.8$. Le p. sp. était de 1.3610 à 64° , tandis que la valeur calculée est de 1.3607 à 64° . Il suit de la concordance exacte de ces deux chiffres, qu'il ne se forme pas de dibromotoluènes sous les conditions de cette expérience. Enfin j'ai ajouté 5 m.g. d'aluminium. Dans ce cas j'ai trouvé seulement 0.5 % de bromure de benzyle. Le p. d. s. du mélange d'o. et de p. était de -1° (44.6 % d'ortho et 55.4 % de para).

Il paraît donc que jusqu'à une certaine concentration très petite le bromure d'aluminium n'a pas d'influence sur la teneur en bromure de benzyle, mais qu'il empêche tout à fait la formation de ce corps, quand on l'ajoute dans une concentration un peu plus grande. Ce phénomène très remarquable mérite d'être étudié de plus près. Comme les p. d. s. sont plus bas, le bromure d'aluminium favorise tant soit peu la formation du corps ortho.

Employé: 50 cm³. de toluène

2,5 cm³. de brome. T = 50° . La lumière était exclue.

Mol. d'Al Br ₃					
Al en mG.	sur une	0/0 de bromure	P. d. s.		
sur 2,5 cm ³ de Br ₂ .	mol. de Br ₂ .	de benzyle.		0/0 d'ortho	0/0 de para.
0	0	43.7	+ 1°.—	41.8	58.2
2.7	0.002	43.1	— 0°'.5	43.9	56.1
5.1	0.004	0.5	— 1°.—	44.6	55.4
8.1	0.006	0	— 0°'.8	44.3	55.7
22.5	0.017	0	— 4°'.5	49.2	50.1

J'ai fait également quelques expériences à une température de 100° . A cette température il ne se forme pas de bromure de benzyle, quand on ajoute 27 mg. d'aluminium. Il ne se forme que 2 % de ce corps, si l'on ajoute 8.1 mg. d'aluminium ¹⁾. Seulement dans ces circonstances il se forme

¹⁾ Le produit de la réaction avait pris une coloration brun foncé, tandis qu'une matière résineuse et noire s'était déposée contre les parois du ballon. Elle s'est formée probablement par l'action du bromure d'aluminium sur le bromure de benzyle. Par cette réaction ce corps se condense comme le fait le chlorure de benzyle par l'action

des produits secondaires, car à la fin de la distillation du mélange d'o- et de p-bromotoluène dans le vide le résidu dans le ballon se décompose.

Si l'on arrête alors la distillation, il reste encore un résidu assez considérable. Le produit de la réaction, obtenu après l'addition de 81 m.g. d'aluminium, se solidifie à $-0^{\circ}.3$ après deux distillations successives dans le vide. Son p. sp. qui était seulement de 1.3439 à 64° au lieu de 1.3606, valeur calculée de son p. d. s., montre clairement que le produit de la réaction devait contenir encore d'autres matières que l'o- et le p-bromotoluène, probablement les produits, qui se forment par la décomposition du produit secondaire.

*Bromuration dans l'obscurité avec le bromure de fer
comme transporteur.*

Avec le bromure de fer j'ai fait des expériences analogues à celles que je viens de décrire. Du fer finement pulvérisé, obtenu par la réduction de l'oxyde, fut ajouté au toluène; il fut transformé immédiatement en bromure par le brome. On peut l'éloigner très facilement du produit de la bromuration en agitant avec de l'eau. Voici les résultats.

Employé: 50 c.c. de toluène. $T = 50^{\circ}$. La lumière était exclue.
2.5 c.c. de brome.

Fe en m.G.	Mol. FeBr_2 sur une mol. de Br_2	‰ de bromure de benzyle.	P. d. S.	Composition du mélange		P. sp. à 64°	
				‰ d'ortho	‰ de para.	Trouvé.	Calculé.
0	0	43.7	+ 1. $^{\circ}$ —	41.8	58.2	—	—
2.—	0.0007	40.8	+ 4. $^{\circ}$ 5	36.9	63.1	—	—
2.8	0.001	7.8	—	—	—	—	—
5.7	0.002	0	+ 5. $^{\circ}$ 1	36.—	64.—	—	—
17.—	0.006	0	+ 3. $^{\circ}$ 8	37.9	62.1	1.3602	1.3596
57.—	0.01	0	+ 4. $^{\circ}$ 4	37.—	63.—	1.3587	1.3594

du chlorure d'aluminium (Voir FRIEDEL et CRAFTS, Bull. Soc. Chim. [2] 43, p. 53). Je n'ai pas constaté cette condensation à 50° . Il se forme donc vraisemblablement un peu de bromure de benzyle à 100° , qui se condense à cette température par la présence du bromure d'aluminium.

Donc le bromure de fer l'emporte encore sur le bromure d'aluminium quant à sa capacité d'empêcher la formation du bromure de benzyle. L'addition de 5.7 m.g. de FeBr_3 sur 2.5 c.M.³ de Br_2 (2 millimol. de FeBr_3 sur une mol. de Br_2) en peut empêcher complètement la formation, tandis qu'une pareille concentration d' AlBr_3 n'avait encore aucune influence. Contrairement à ce corps il favorise la formation de para-bromotoluène. Le mélange contient en moyenne 63 % de cette combinaison, tandis que le mélange d'o- et de p-bromotoluène obtenu à cette température sans addition de transporteur en contient 58.2 %. J'ai déterminé le p. sp. de deux mélanges. Il résulte de la bonne concordance entre les valeurs trouvées et celles, qui sont calculées à l'aide du p.d.s. (voir la dernière colonne du tableau), qu'ils ne contiennent pas d'autres corps.

La grande différence entre l'influence de 2 m.g. et celle de 3 m.g. de Fe est très frappante. La première quantité n'exerce pas d'influence sensible, tandis qu'il ressort des chiffres du tableau, que la deuxième quantité est capable d'empêcher complètement la formation du bromure de benzyle. Le bromure de fer se comporte donc d'une manière tout à fait analogue au bromure d'aluminium.

Le couple aluminium-mercure comme transporteur.

M.M. COHEN et DAKIN ¹⁾ ont employé comme transporteur, dans différents cas, de l'aluminium couvert d'amalgame, qui réagit très énergiquement. J'ai amalgamé d'après leur précepte ²⁾ 50 m.g. d'Al en copeaux, que j'ai introduits tout de suite dans 50 c.M.³ de toluène. Ensuite j'ai ajouté 2.5 c.M.³ de brome dans l'obscurité. Le produit de la réaction ne contenait point de bromure de benzyle, comme les produits, obtenus à l'aide d'Al; il prit une coloration

¹⁾ Chem. Soc. **75**, p. 893 (1899).

²⁾ Chem. Soc. **67**, p. 827 (1895).

brune et sur le fond du ballon se trouvaient des gouttes de mercure (ou d'amalgame liquide), tandis qu'avant la réaction le transporteur était solide.

Si l'on agite le liquide avec de l'eau, il se dépose une combinaison blanche, vraisemblablement un peu d'hydroxyde d'aluminium. Le p.d.s. du mélange d'o- et de p-bromotoluène était de $-5.^{\circ}$; il est à peu près le même que celui du produit de la réaction, obtenu par l'addition d'une quantité notable d'Al (voir p. 44). Il se composait donc de 49.8 % d'ortho et de 50.2 % de para. Le p.sp. était de 1.3611 à 64°, tandis que le p.sp. calculé en partant du p.d.s. est de 1.3617 à cette même température.

Il résulte de cette expérience que l'influence de la combinaison Al-Hg est identique à celle de l'aluminium seul, tandis que MM. COHEN et DAKIN attribuent l'action efficace à l'amalgame comme tel, parce que ce corps, dont ils ont ajouté 0.5 gr. sur 60 gr. de Br₂, n'est presque pas attaqué pendant la bromuration. Cependant il résulte de mes expériences, qu'une concentration de 0.004 mol. d'AlBr₃ sur une mol. de Br₂ exerce déjà une action très efficace, de sorte qu'on doit attribuer sans aucun doute l'influence de ce transporteur à l'aluminium seul.

Bromuration avec le phosphore comme transporteur.

Tous les catalyseurs, mentionnés dans la littérature, favorisent l'entrée de l'halogène dans le noyau benzénique ; seul le phosphore rouge fait exception. En chlorurant le p-chlorotoluène et le 3.4.dichlorotoluène à la température d'ébullition, M. ERDMANN ¹⁾ a constaté que par l'addition de PCl₅ leur augmentation en poids était beaucoup plus grande que sans cette addition, tandis qu'en même temps, dans le produit obtenu, la teneur en produits chlorés dans la chaîne latérale s'était augmentée considérablement. J'ai déterminé

¹⁾ Ann. 272, p. 150 (1893).

quantitativement l'influence qu'exerce le phosphore sur la bromuration du toluène.

Dans ce but j'ai ajouté à 50 cM³. de toluène 31 m.g. de phosphore rouge et ensuite, dans l'obscurité, 3 cM³. de brome (Temp. = 51°). Lorsque la réaction s'arrêta, le produit fut agité à plusieurs reprises avec de l'eau, parce que le PBr₅ ne s'enlève que difficilement.

L'analyse indiquait 54.7 % de bromure de benzyle dans le produit obtenu. Le phosphore favorise donc sensiblement la formation de ce dérivé, dont on obtient seulement 45.4 % à 51° sans addition de catalyseur. La réaction n'exerce pas une influence sensible sur la teneur en p. et o. bromotoluène. Le p. d. s. de ce mélange était de + 1°3, correspondant à une teneur de 41.4 % d'ortho, tandis que sans addition de transporteur j'ai trouvé 41.8 % en moyenne.

Je n'ai pas fait de déterminations quantitatives avec de l'iode comme catalyseur, quoiqu'on s'en soit servi très souvent. Il me semble comme l'avait déjà remarqué BEILSTEIN ¹⁾, qu'il n'exerce pas seulement son influence comme transporteur, mais qu'il prend aussi part à la réaction. Après une bromuration dans la lumière diffuse à 25°, 60 m.g. d'iode seulement se laissaient titrer, tandis que 82 m.g. avaient été ajoutés auparavant.

Le produit de la bromuration prenait toujours une coloration rouge-brun en l'exposant à la lumière par la séparation d'iode d'un corps iodé. En outre il contenait beaucoup de bromure de benzyle, ce qui prouve que cette concentration de l'iode n'est pas à même d'empêcher dans ces circonstances la substitution dans la chaîne latérale.

¹⁾ Ann. 143, p. 369 (1867).

Bromuration dans la lumière.

Comme il a été mentionné plus haut, l'influence de la lumière sur la bromuration est énorme. Tandis que M. SCHRAMM déclare que, dans la lumière diffuse aussi bien que dans l'obscurité, il se forme de l'ortho- et du para-bromotoluène et dans la lumière directe du soleil exclusivement du bromure de benzyle, M. ERDMANN trouva que le brome exerce la même influence dans la lumière diffuse que dans la lumière directe.

Comme dans l'obscurité, j'ai employé pour la bromuration à 25° dans la lumière diffuse 50 c.M³. de toluène et 3 c.M³. de brome. Dans le thermostat avait été pratiqué un petit carreau en verre, devant lequel était placé le ballon dans lequel la réaction allait avoir lieu, de sorte qu'il était bien éclairé. La vitesse de la réaction était très grande; le brome avait disparu en moins de dix minutes, tandis que dans l'obscurité à 25° la réaction ne s'était pas encore arrêtée au bout d'une semaine. J'ai remarqué que la décoloration commençait à la surface du liquide; il semble que le brome descende avec le lourd produit bromé; il était donc nécessaire d'agiter le liquide de temps en temps pour qu'il demeurait homogène. Il est possible que la température se soit élevée un peu pendant la réaction vive; en mettant un petit thermomètre d'après ANSCHÜTZ dans le ballon, j'ai pu me convaincre qu'elle ne montait pas au-dessus de 30°. L'analyse du produit donnait 99 % de bromure de benzyle; la lumière diffuse fait donc entrer tout le brome dans la chaîne latérale, même à 25°. J'ai bromuré ensuite à 50°, en employant une concentration plus grande de brome, à savoir 2.5 c.M³. sur 25 c.c. de toluène. L'analyse indiquait 100 % de bromure de benzyle; la neutralisation de l'acide bromhydrique exigeait 485 c.M³. d'alcali en solution $\frac{N}{10}$; pour la transformation du bromure de benzyle j'avais besoin de 484.9 c.M³.

d'AgAzO₃, en solution $\frac{N}{10}$. Afin de savoir si le bromure de benzyle formé ainsi était complètement pur, j'ai déterminé son p. sp. et son p. d. s. Cedernier moyen surtout est très propre à ce but et très simple; le point de solidification de la substance pure est de $-3^{\circ}.9$, température très facile à atteindre. Il semble qu'il n'ait pas été déterminé jusqu'ici; du moins je ne l'ai pas rencontré dans la littérature.

Le p.d.s. du bromure de benzyle obtenu à 50° était de $-5^{\circ}.3$, ce qui est $1^{\circ}.4$ trop bas; le produit n'était donc pas complètement pur. Le p.sp. se trouvait être 1.3829 à $65^{\circ}.5$. Cette valeur est un peu plus petite que celle qui est indiquée pour la substance pure (1.3858 à $65^{\circ}.5$). L'impureté n'est donc pas exclusivement du bromotoluène, parce qu'il en faut au moins 10 % pour causer un tel abaissement du p.sp. La valeur trouvée pour le p.d.s. et le résultat de l'analyse ne permettent pas de supposer la présence d'une telle quantité de ce corps, de sorte qu'il est très probable qu'un peu de toluène en a été la cause; 0.5 % de ce corps peut causer l'abaissement trouvé du p.sp. comme celui du p.d.s.

J'ai bromuré enfin à 50° en employant la concentration ordinaire du brome, donc 2.5 c.M³. sur 50 c.M³. de toluène. (En agitant le produit obtenu avec de l'eau il se déposa une très petite quantité d'un corps solide, que je n'ai pas examiné de plus près.) Le p.d.s. était exactement le même que celui du produit précédent; à savoir $-5^{\circ}.2$, tandis que le p.sp. était beaucoup plus élevé, à savoir 1.3844 à $65^{\circ}.5$. Il n'était pas modifié par une seconde distillation dans le vide.

J'ai tâché de me procurer du bromure de benzyle absolument pur, en bromurant à la température d'ébullition dans la lumière diffuse très claire et en employant un grand excès de toluène. Le brome devait être ajouté goutte à goutte pour éviter une trop grande vitesse de réaction et pour empêcher la formation de dibromotoluènes. J'ai

introduit dans le ballon de l'appareil de la fig. 3 50 c.M³. de toluène. A la température d'ébullition j'y ai ajouté goutte à goutte, à l'aide d'un entonnoir à robinet qui remplaçait le tube muni d'un bouchon, 3 c.M³. de brome. Aussi dans ce cas il se déposa, en agitant avec de l'eau, une petite quantité d'un corps solide. Le p.d.s. du produit, débarrassé de toluène de la manière connue, était de $-4^{\circ}.3$; le p.sp. était de 1.3887 à $65^{\circ}.5$. Il n'est donc pas encore complètement pur; probablement il contient un peu de produit bi-bromé. (Voir p. 38). Néanmoins cette méthode donne un produit dont on pourra se servir dans presque toutes les circonstances, parce qu'il ne contient pas plus qu'un demi-pourcent de corps accessoires.

Il me paraît possible qu'on puisse obtenir du bromure de benzyle complètement pur en bromurant à une température plus basse, p. e. à 80° .

Pour finir j'ai fait une seule expérience dans la lumière diffuse en présence d'un transporteur, savoir de 0.5 gr. d'aluminium en poudre sur 3 c.M³. de brome et 50 c.M.³ de toluène. L'action à 25° était excessivement vive; il ne se formait point de bromure de benzyle, tandis que le p.d.s. du produit obtenu était de -42° ; ce point est situé au-dessous du point eutectique de p- et d'o-bromotoluène. Ce produit contenait donc des corps polybromés. C'est pourquoi je n'ai pas poursuivi mes recherches dans cette direction.

Sommaire des résultats.

En résumant les résultats obtenus, il paraît que les circonstances, dans lesquelles la bromuration du toluène a lieu, exercent une très grande influence sur le produit de la réaction, surtout quant à la teneur en bromure de benzyle. Dans l'obscurité celle-ci augmente régulièrement avec la température; à des températures élevées cette augmentation est un peu plus considérable qu'à de plus basses. L'influence de la température sur le rapport, dans lequel

se forment l'o- et le p-bromotoluène, est très évidente, quoique relativement petite. A 25° le produit de la réaction se compose pour la plus grande partie de p-bromotoluène (environ 60 %); à des températures plus élevées les quantités d'ortho et de para approchent l'une de l'autre. En employant un grand excès de toluène on peut éviter la formation de corps polybromés.

Quant à l'influence des transporteurs d'halogène, j'ai constaté que le SbBr_3 est un transporteur faible, qui favorise la formation des produits bromés dans le noyau benzénique. Son influence augmente avec sa concentration, quoique non proportionnellement. La concentration de 0.0084 mol. sur une mol. de brome cause une dépression de la teneur en bromure de benzyle de 6 % (à 50°), tandis qu'une concentration dix fois plus forte ne la diminue que de 26%. L' AlBr_3 et le FeBr_3 exercent une action beaucoup plus énergique. Une addition de 0.004 mol. d' AlBr_3 par mol. de brome (ou seulement de 0.002 mol. de FeBr_3) suffisent pour empêcher complètement la formation de bromure de benzyle à 50°. Il est très remarquable que jusqu'à une certaine concentration (pour l' AlBr_3 de 0.002 mol., pour le FeBr_3 de 0.0005 mol.) leur influence n'est pas sensible, tandis que la double quantité est à même d'empêcher toute formation de bromure de benzyle. Le rapport, dans lequel se forment l'o- et le p-bromotoluène, ne change que peu. Néanmoins il est évident que l' AlBr_3 favorise la naissance du premier corps (il s'en forme 44 %), tandis que le FeBr_3 fait augmenter la teneur en dérivé para (moyenne 63 %). Sans addition de transporteur il se forme 42 % d'ortho- et 58 % de para-bromotoluène à 50°.

Aussi le couple Al-Hg, employé souvent par M.M. COHEN et DAKIN, se trouva être un transporteur très énergique, faisant entrer le brome dans le noyau benzénique. Les résultats que j'ai obtenus justifient la supposition, qu'il doit son influence à l'aluminium seul. D'accord avec M. ERDMANN j'ai constaté que le phosphore rouge, contrairement à tous

les autres transporteurs, favorise l'entrée du brome dans la chaîne latérale. Par l'addition de 31 m.g. de phosphore sur 9.5 gr. de brome il se forme à 50° un mélange, dont la teneur en bromure de benzyle excède environ de 10 % celle d'un mélange analogue, mais libre de phosphore.

La troisième circonstance d'une très grande influence sur la bromuration est la lumière. Ordinairement on indique dans la littérature que dans la lumière diffuse il se forme du bromotoluène à une basse température, tandis qu'à des températures élevées on obtient du bromure de benzyle. Je trouvai cependant, qu'il se forme presque exclusivement du bromure de benzyle, tant à la température d'ébullition qu'aux températures plus basses, p. e. à 25°.

L'influence de la lumière peut être supprimée complètement par l'addition de 0.5 gr. d'Al sur 3 c.c. de Br₂; dans ce cas tout le brome se substitue dans le noyau benzénique.

J'ai amélioré en outre la préparation de l'ortho- et du para-bromotoluène en partant des toluidines. Une méthode pour purifier l'ortho-toluidine à l'aide de son oxalate a été trouvée, tandis que j'ai prouvé que, d'après le p.d.s. de l'acétotoluide, on peut juger de la pureté de la base. Ensuite j'ai déterminé les p.d.s. et les p.sp. de l'ortho et du para-bromotoluène et du bromure de benzyle complètement exempts de corps isomères. Je trouvai que par la détermination du p.d.s. du dernier corps on peut se convaincre de sa pureté.

En cherchant une méthode d'après laquelle on pourrait séparer les monobromotoluènes, j'ai trouvé des réactions complexes en faisant réagir du sodium sur les mélanges de ces substances; en outre je pus me convaincre que le toluène a une influence fort ralentissante sur les réactions du bromure de benzyle avec la diméthylaniline et avec l'azotate d'argent.

Ce travail a été exécuté en partie au laboratoire de l'université de Groningue, en partie au laboratoire de l'université d'Amsterdam. Je tiens à adresser mes remerciements sincères à M. le professeur HOLLEMAN pour le choix du sujet qu'il m'a indiqué et pour son secours bienveillant.

**Observations au sujet de la volatilité dans divers groupes
de composés ¹⁾,**

PAR M. LOUIS HENRY.

§ I. — *Composés azotés et composés phosphorés.*

A. — HYDRURES NORMAUX ET HYDRURES DE CONDENSATION.

Entre l'ammoniaque et l'hydrogène phosphoré gazeux, on observe des rapports de volatilité du même genre, quoique dans une mesure différente, que ceux que l'on constate entre les termes correspondants des hydrures des deux premières familles naturelles des éléments négatifs, les acides fluorhydrique et chlorhydrique, d'une part, l'eau et l'hydrogène sulfuré, d'autre part.

Fl	19	H Fl	Éb.	+	19°
Cl	35,5	H Cl	—	—	83°
O	16	H ₂ O	Éb.	+	100°
S	32	H ₂ S	—	—	63°
N	14	H ₃ N	Éb.	—	33°
P	31	H ₃ P	—	—	85°

L'azote et le phosphore constituent le seul groupe binaire d'éléments formant les hydrures de condensation, molécu-

¹⁾ Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), N^o. 4, pp. 187—197, 1906.

lairement comparables par leur composition, dont les points d'ébullition sont déterminés.

Il est bien remarquable qu'entre les hydrures normaux RH_3 d'une part et les hydrures de condensation $\text{H}_2\text{R} \cdot \text{RH}_2$ d'autre part, existent des relations de volatilité analogues, exprimées par des différences entre les points d'ébullition presque identiques, selon les constatations expérimentales.

NH_3	Éb.	-33°	$\rangle$	-52°
PH_3	—	-85°		
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	Éb.	$+113^\circ$ ¹⁾	$\rangle$	$-54^\circ-55^\circ$
$\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$	—	$+57^\circ-58^\circ$ ²⁾		

La condensation bimoléculaire de chacun de ces hydrures s'accompagne par conséquent, malgré la différence dans leurs poids moléculaires, d'une diminution à peu près égale de volatilité, mesurée par l'élévation dans le point d'ébullition de l'hydrure primitif.

NH_3	17°	$\rangle$	15°	Éb.	-33°	$\rangle$	$+146^\circ$
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	32°			—	$+113^\circ$		
PH_3	34°	$\rangle$	32°	Éb.	-85°	$\rangle$	$+143^\circ$
$\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$	66°			—	-58°		

B. — DÉRIVÉS MÉTHYLÉS, ÉTHYLÉS, ETC., DES HYDRURES DE L'AZOTE ET DU PHOSPHORE.

1°. Hydrures normaux.

On est autorisé à admettre, vu la différence de leur volatilité en rapport avec la différence de leur poids moléculaire, contrairement à ce qui se passe dans les familles

¹⁾ LOBRY DE BRUYN.

²⁾ GATTERMANN et HAUSKNECHT.

du fluor, de l'oxygène et de l'azote, que les hydrures normaux, RH_4 , du carbone et du silicium sont moléculairement comparables.

CH_4	16	Éb. — 164°
SiH_4	32	— — 115° ¹⁾ .

Aussi le remplacement de l'hydrogène par le radical méthyle détermine-t-il, dans chacun de ces hydrures, des effets analogues quant à la volatilité, et que l'on peut qualifier de réguliers. A la suite de cette substitution, déterminant une élévation dans le poids moléculaire de l'hydrure, le point d'ébullition de celui-ci s'élève, mais il s'élève davantage dans le méthane, dont le poids moléculaire, plus faible, subit une augmentation relativement plus considérable.

CH_4	16	$\left. \begin{array}{l} \text{ } \end{array} \right\} 56$	Éb. — 164°	$\left. \begin{array}{l} \text{ } \end{array} \right\} + 173^\circ$
$\text{C} \cdot (\text{CH}_3)_4$	72		— + 9°	
SiH_4	32	$\left. \begin{array}{l} \text{ } \end{array} \right\} 56$	Éb. — 115°	$\left. \begin{array}{l} \text{ } \end{array} \right\} + 145^\circ$
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	88		— + 30°	

Des rapports d'une autre nature se constatent entre l'ammoniaque et ses dérivés méthylés, d'une part, l'hydrogène phosphoré et ses dérivés méthylés, d'autre part.

Voici d'abord les faits dans leur réalité:

NH_3	17		PH_3	34	
H_3N	Éb. — 33°	$\left. \begin{array}{l} \text{ } \end{array} \right\} + 27^\circ$	H_3P	Éb. — 85°	$\left. \begin{array}{l} \text{ } \end{array} \right\} + 71^\circ$
$\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$	Éb. — 6°		$\text{CH}_3 \cdot \text{PH}_2$	Éb. — 14°	
$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}$	Éb. + 7°	$\left. \begin{array}{l} \text{ } \end{array} \right\} + 13^\circ$	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{PH}$	Éb. + 25°	$\left. \begin{array}{l} \text{ } \end{array} \right\} + 39^\circ$
$(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N}$	Éb. + 3°		$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	Éb. + 41°	
		$\left. \begin{array}{l} \text{ } \end{array} \right\} - 4^\circ$			$\left. \begin{array}{l} \text{ } \end{array} \right\} + 16^\circ$

¹⁾ DUFOUR, Comptes rendus, etc., t. CXXXVIII, p. 1042 (année 1904).

2°. Hydrazine $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$.

On connaît aujourd'hui des dérivés de l'hydrazine, méthyliques et éthyliques, mono- et bi-substitués, et parmi ceux-ci des symétriques et des dissymétriques.

Leurs relations de volatilité sont des plus intéressantes à constater.

Dérivés mono-substitués.

$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	32	Eb. + 113°	} — 26°
$(\text{CH}_3)\text{HN}-\text{NH}_2$	46	— + 87°	
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	32	Eb. 113°	} — 14°
$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HN}-\text{NH}_2$	60	— 99°	

Il en est ici comme dans l'eau; la substitution des radicaux CH_3 et C_2H_5 à H , tout en augmentant le poids moléculaire, abaisse le point d'ébullition, mais d'une quantité moindre dans le cas de la substitution éthylique:

H_2O	18	Eb. + 100°	} — 34°
$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$	32	— + 66°	
H_2O	18	Eb. + 100°	} — 22°
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	46	— + 78°	

DÉRIVÉS BI-SUBSTITUÉS.

1°. Dérivés symétriques.

$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	32	Eb. 113°	} — 26°
$\text{CH}_3 \cdot \text{HN}-\text{NH}_2$	46	— 87°	
$\text{CH}_3 \cdot \text{HN}-\text{NH} \cdot \text{CH}_3$	60	— vers 60° ¹⁾	} — 27°

¹⁾ Ce produit a été refait récemment par L. KNORR et A. KÖHLER. Il bout à 81° pr. 747 m. Voir Berichte de B. 39. p. 3257—65 (1906).

$\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$	32	Eb.	+ 113°	} — 14°
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HN} - \text{NH}_2$	60	—	99°	
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HN} - \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	88	—	85°	

On voit que les deux fragments amidogène $-\text{NH}_2$, de l'ammoniaque, constitutifs de la molécule de l'hydrazine, sont d'une équivalence parfaite. ¹⁾

2°. Dérivés dissymétriques.

$\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$	32	Éb.	+ 113°	} — 26°
$(\text{CH}_3)\text{HN} \cdot \text{NH}_2$	46	—	87°	
$(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{NH}_2$	60	—	63°	
$\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$	32	Eb.	+ 113°	} — 14°
$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HN} - \text{NH}_2$	60	—	99°	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} - \text{NH}_2$	88	—	97°	

En ce qui concerne le dérivé bi-éthylé dissymétrique, l'effet déterminé dans la volatilité par l'augmentation du poids de la molécule à la suite de la seconde substitution, l'emporte sur celui, en sens inverse, résultant de la disparition de l'hydrogène.

L'abaissement du point d'ébullition déterminé dans l'eau par la substitution à H, des radicaux $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, etc., est

¹⁾ Cela étant, et étant connue aussi l'influence de la méthylation et de l'éthylation successives du fragment $-\text{NH}_2$ sur la volatilité de la molécule totale, on peut prévoir ce que seront les dérivés tri- et tétra-substitués, méthyliques et éthyliques de l'hydrazine, ainsi que les mixtes, composés qui n'ont pas encore été appelés à l'existence. A l'instar de $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, l'hydrazine tétra-méthylée $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ aura un point d'ébullition fort bas et sera probablement gazeuse à la température ordinaire et sous la pression d'une atmosphère.

dû à la diminution de valeur du coefficient d'association n des molécules gazeuses H_2O , pour déterminer les molécules liquides $(H_2O)_n$. On est autorisé à croire que l'hydrazine à l'état liquide, éb. 113° , se constitue, comme l'eau, de n molécules gazeuses $H_2N - NH_2$. S'il faut en croire les chimistes physiciens qui se sont occupés de l'état moléculaire des corps composés, l'ammoniaque elle-même, quoique naturellement gazeuse, serait aussi constituée de diverses molécules gazeuses associées. Et ainsi s'expliquerait la différence notable que l'on constate entre son point d'ébullition — 33° et celui beaucoup moins élevé de l'hydrogène phosphoré, PH_3 , éb. — 85° , différence où l'on serait tenté de voir une anomalie.

Quoi qu'il en soit, l'état moléculaire de l'hydrazine mérite d'être l'objet d'une recherche expérimentale approfondie.

§ II. — *Dérivés carbonés et dérivés siliciés*

La différence des poids atomiques du carbone et du silicium, 12 et 28, jointe à leur différence de manière d'être et de manière d'agir, le premier se rapprochant des éléments négatifs, et le second des éléments positifs, détermine dans la plupart des combinaisons correspondantes de ces deux éléments une différence notable de volatilité, en faveur évidemment des composés carbonés.

Ainsi en est-il des combinaisons hydrogénées, oxygénées, sulfurées, méthylées, etc.

H_4C	Gaz	Eb. — 164°
H_4Si	—	— — 115°
CO_2	Gaz	— — 80°
SiO_2	Solide, infusible et fixe dans les conditions ordinaires.	
CS_2	Liquide	Éb. 47°
SiS_2	Solide	Sublimable.
$C-(CH_3)_4$	Liquide	Éb. 9°
$Si(C_2H_5)_4$	—	— 30°

Il est cependant tout un groupe de composés bien définis qui échappent à cette règle et présentent des rapports de volatilité inverses. Ce sont les combinaisons formées par ces deux éléments avec les corps halogènes, Cl, Br et I.

Voici les faits constatés :

CCl_4	Liquide	Eb. $76^\circ\text{--}77^\circ$	$\rangle$ — $17^\circ\text{--}18^\circ$
SiCl_4	id.	— 59°	
CBr_4	Solide	Eb. 189°	$\rangle$ — 36°
SiBr_4	Liquide	— 153°	
CI_4	Solide	Non volatilisable.	
SiI_4	—	Eb. 290°	

On est autorisé à admettre des rapports de volatilité du même genre entre les fluorures. Le tétrafluorure de carbone CFI_4 est décrit comme un gaz condensable à 15° sous la pression ordinaire, alors que le tétrafluorure de silicium SiFI_4 , gazeux aussi, bouillirait après liquéfaction, suivant Moissan, à -65° sous une pression de 941 millimètres de mercure ¹⁾.

Des différences analogues se constatent :

1°. Entre les chlorures de condensation :

C_2Cl_6	Solide	Eb. vers 185°	} 39°
Si_2Cl_6	Liquide	— 146°	

¹⁾ Comptes rendus, etc., t. CXXXIX, p. 712 (année 1904).

2°. Et, fait plus extraordinaire, entre les hydrochlorures ou, selon l'appellation habituelle, les chloroformes :

CHCl_3	Liquide	Éb.	60°	} 23°—25°
SiHCl_3	—	—	35°—37°	

On remarquera qu'entre les chlorures de condensation R_2Cl_6 , la différence de volatilité, 39° environ, est approximativement le double de celle que l'on constate — 18° environ — entre les chlorures simples correspondants RCl_4 .

J'ajouterai que la différence, normale d'ailleurs, que l'on constate entre les peroxydes de ces éléments, les anhydrides carbonique et silicique, tend à s'effacer et même à changer de signe dans leurs éthers correspondants.

$\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Liquide	Éb.	158°—159°
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	—	—	165°

Il est peu d'éléments reliés par des analogies fonctionnelles aussi étroites au fond que le carbone et le silicium ; cette analogie générale va jusqu'à transformer le silicium tétra-éthyle $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ en un véritable hydrocarbure saturé, subissant l'action substituant du chlore dans l'hydrogène fixé sur le carbone, comme les paraffines elles-mêmes, au lieu de la subir dans le silicium et le carbone, pour les séparer, à l'instar de ce qui arrive dans la généralité des composés organo-métalliques.

Cet état de choses donne un caractère vraiment extraordinaire au fait de volatilité relative que je viens de signaler et qui me paraît avoir jusqu'ici attiré fort peu l'attention des chimistes. Pour ma part, je n'aperçois pas quelle explication il peut recevoir, car il ne paraît pas qu'il faille la chercher dans une différence dans la complication moléculaire, le tétrachlorure de carbone et le tétrachlorure de silicium ayant reçu, de la part de divers expérimenta-

teurs, le même coefficient d'association moléculaire à l'état liquide.

	<u>Longinescu.</u>	<u>Ramsay.</u>	<u>Traube.</u>	<u>Vaubel.</u>
CCl_4	—	1,05	1,00	1,38
SiCl_4	1,00	1,00	1,00	1,30

Quelle que soit la valeur absolue qu'il faille attribuer à ces déterminations, il y a dans leur concordance un indice dont il n'est pas permis de méconnaître la signification et la portée.

Sur les composés méthyléniques ¹⁾

PAR M. LOUIS HENRY.

Observations diverses à l'occasion de la note de M. MARCEL DESCUDÉ.

§ 1. — *Sur le méthylal bichloré symétrique $\text{H}_2\text{C} - (\text{OCH}_2\text{Cl})_2$
et l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore dans
le méthylal.*

M. DESCUDÉ s'occupe, depuis plusieurs années, avec un succès persévérant dont je l'ai félicité à diverses reprises, de recherches sur les composés méthyléniques. Satisfaisant au désir que je lui en avais manifesté, il a envoyé à l'Académie la note que j'ai eu l'honneur de lui présenter en son nom. ²⁾

J'ai à formuler à cette occasion quelques remarques et quelques observations.

La note de M. DESCUDÉ est principalement consacrée, au point de vue objectif, au méthylal bichloré symétrique $\text{H}_2\text{C} . (\text{O} . \text{CH}_2\text{Cl})_2$ éb. 166° .

Ce composé se forme, selon l'auteur, en faible quantité, dans la réaction du trichlorure de phosphore sur le poly-

¹⁾ Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), N^o. 4, pp. 206—226, 1906.

²⁾ Voir Bull. de l'Acad. roy. des sciences de Belgique N^o. 4, 1906.

oxy-méthylène ($\text{H}_2\text{C} - \text{O}$)_n, à côté de l'oxyde de méthyle bichloré symétrique $\text{O} \cdot (\text{CH}_2\text{Cl})_2$, qui en est le produit principal. Je rappellerai, en passant, que c'est M. DESCULÉ lui-même qui a fait connaître récemment cette méthode si avantageuse ¹⁾ pour préparer l'oxyde de méthyle bichloré symétrique $\text{O} \cdot (\text{CH}_2\text{Cl})_2$, composé malaisé à obtenir auparavant et que l'on a utilisé pour la préparation synthétique d'éthers simples $\text{O} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$, d'alcools primaires $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. ²⁾

Les analyses et les constatations expérimentales relatées dans la note de M. DESCULÉ, jointes aux relations de volatilité avec d'autres dérivés méthyléniques de structure certaine, ne laissent subsister aucun doute sur la composition et l'individualité chimique du composé qu'il a fait connaître. Ce composé bouillant à 166°, sous la pression ordinaire, est bien le méthylal bichloré symétrique $\text{H}_2\text{C} - (\text{OCH}_2\text{Cl})_2$.

Il y a environ une quinzaine d'années, M. DE SONAY, alors mon assistant, s'est occupé, dans mon laboratoire, à mon invitation, de la question ancienne de la chloruration de l'oxyde de méthyle $\text{O}(\text{CH}_3)_2$, éb. — 23°.

En 1839, cette question avait fait l'objet d'un travail magistral de REGNAULT, dont la chimie perdit plus tard la précieuse collaboration. En 1877, FRIEDEL, y revenant, avait fait connaître le premier terme de cette série de

¹⁾ Comptes rendus, etc., t. CXXXVIII, p. 1703 (année 1904).

²⁾ Mon fils, M. PAUL HENRY, s'est servi autrefois de l'oxyde de méthyle monochloré $\text{H}_2\text{C} - \text{O} - \text{CH}_2\text{Cl}$ pour préparer, par l'action des composés organo-zinciques, les éthers mixtes d'alcools primaires $\text{H}_2\text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. Voir le Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XXII, 3e sér. (année 1891), p. 109.

Depuis lors, il a constaté que les composés alkylo-magnésiens tels que $\text{Br} - \text{Mg} - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ remplacent avantageusement les composés organo-zinciques. Dans ces conditions, l'oxyde de méthyle bichloré symétrique fournit, avec un rendement presque intégral, les éthers simples proprement dits $\text{O} - (\text{CH}_2 - \text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$ d'alcools primaires.

dérivés de substitution, l'oxyde de méthyle monochloré $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. éb. 59° , composé unique de son espèce. Ayant moi-même fait connaître une méthode facile et expéditive pour obtenir ce composé ¹⁾, je trouvais que le moment était favorable pour reprendre, dans de meilleures conditions qu'autrefois, l'étude expérimentale de cette question. M. DE SONAY y ajouta plus tard, et tout spontanément, je le constate à son honneur, celle du méthylal $\text{H}_3\text{C} \cdot (\text{OCH}_3)_2$, devenu, en même temps que le méthanal lui-même, $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$, depuis peu d'années, un produit commercial. La composition de ces deux corps, $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{H}_3\text{C} \cdot (\text{OCH}_3)_2$, indique suffisamment d'elle-même tout l'intérêt qu'ils présentent au point de vue de la question de la localisation du chlore, dans les molécules carbonées, lors de son entrée dans celles-ci à la place de l'hydrogène.

Le résultat des recherches laborieuses de M. DE SONAY a été consigné dans un mémoire présenté à l'Académie en 1893 et inséré dans son Bulletin sous le titre: Sur l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore, dans l'oxyde de méthyle et le méthylal. ²⁾

Je n'ai à considérer en ce moment que les dérivés du méthylal. M. DE SONAY en a fait connaître d'abord deux, le méthylal monochloré et le méthylal bichloré, l'un et l'autre des liquides à odeur forte et piquante, bouillant, sous la pression ordinaire, le premier à 95° , et le second à 127° . J'avais indiqué à M. DE SONAY l'action décomposante de l'eau comme étant propre, par le genre des produits qu'elle fournit, à révéler la nature de ces

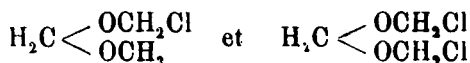
¹⁾ Voir la note de M. PAUL HENRY, citée plus haut, et Comptes rendus, etc., t. CXIII, p. 368 (année 1901).

L'histoire de ce composé est au complet dans une note Sur certains dérivés chlorés des éthers méthyléniques (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XXIX, 3e sér., p. 223 [année 1895]).

²⁾ Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., t. XXVI, pp. 629—654 (année 1893) et le supplément: Sur les dérivés chlorés du méthylal (Ibid, t. XXVIII, pp. 102—109 [année 1894]).

dérivés de substitution: avec l'eau, un groupement $O - CH_2Cl$ doit donner du méthanal $H_2C = O$, un groupement $O \cdot CHCl$ de l'acide formique, un groupement $O - CCl_2$ de l'acide, c'est-à-dire du gaz carbonique.

Ayant réalisé cette réaction, M. DE SONAY attribua respectivement à ces composés les formules



Le chlore portait donc son action substituante sur le composant oxy-méthyle $O - CH_3$ et le dérivé bichloré, éb. 127° , était, selon M. DE SONAY, le méthylal bichloré symétrique. Il n'est pas inutile que je rappelle ici que l'oxyde de méthyle monochloré $O < \begin{matrix} CH_2Cl \\ OCH_3 \end{matrix}$ soumis à l'action du chlore, avait fourni à M. DE SONAY l'oxyde de méthyle bichloré symétrique $O - (CH_2Cl)_2$, éb. 105° , de REGNAULT. Peut-être cette constatation antérieure aura-t-elle influé sur les déductions de M. DE SONAY.

Quoi qu'il en soit, il est certain aujourd'hui que M. DE SONAY s'est trompé quant à la véritable individualité du produit bichloré qu'il avait obtenu, composé dont l'existence, à la suite des analyses et des déterminations expérimentales qu'il rapporte dans son mémoire, est incontestable. Je dois croire qu'il n'a pas mis en œuvre et examiné avec une attention assez minutieusement scrupuleuse l'action décomposante de l'eau sur les produits qu'il avait eu tant de peine à obtenir et à isoler ¹⁾.

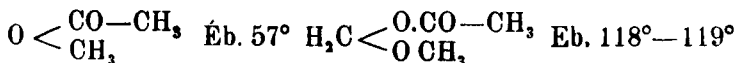
¹⁾ Dans BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie (3e édition), supplément, t. I, p. 467, le méthylal bichloré symétrique $H_2C - (OCH_2Cl)_2$ est renseigné comme bouillant selon deux chimistes italiens, GRASSI et MASELLI, à $102^\circ - 104^\circ$. Je n'ai pas sous les yeux, en ce moment, la Gazette chimique italienne (t. XXVIII, II, p. 489), pour m'assurer si ce chiffre est bien celui qu'indiquent ces auteurs ou s'il y a là une faute d'impression.

Lorsque M. DESCUBE me fit connaître le corps répondant à la formule du méthylal bichloré et bouillant à 166°, qu'il a obtenu, en me faisant part de ses doutes au sujet de l'individualité du produit décrit par M. DE SONAY sous le nom de méthylal bi-chloré symétrique $\text{H}_2\text{C}-(\text{OCH}_2\text{Cl})_2$, je lui répondis immédiatement qu'à mon sens, il avait raison. Depuis l'époque de la publication du travail de M. DE SONAY, en 1893, je suis habitué à attacher une importance de plus en plus grande aux relations de volatilité entre les composés carbonés; on y peut puiser de précieuses indications quant à leur structure et leur poids moléculaire. Ce sont ces relations qui me guidaient dans le cas présent. Entre l'oxyde de méthyle et le méthylal

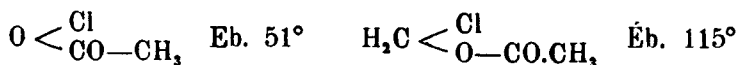


Différence + 65°

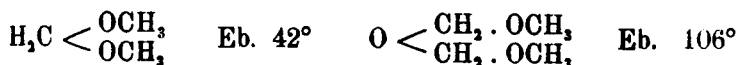
pour $\text{CH}_2=\text{O}$ en plus dans celui-ci, le point d'ébullition s'élève de 65°. La même relation de composition et la même à peu près de volatilité existant entre d'autres composés méthyléniques analogues, de substitution diverse,



Différence + 62°

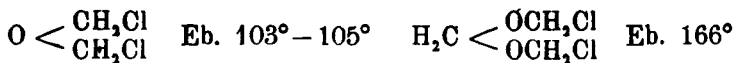


Différence + 64°



Différence + 64°

j'étais autorisé à en conclure que l'oxyde de méthyle bichloré symétrique et le méthylal bichloré symétrique, différant aussi l'un de l'autre par $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, devaient présenter une différence d'environ 60° dans leurs points d'ébullition.



Différence environ 63° .

J'ajouterai que, malgré le fait bien constaté par M. DE SONAY lors de la chloruration de l'oxyde de méthyle monochloré $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, — où l'on voit le chlore se substituer non dans le groupement $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{Cl}$, mais dans le groupement méthyle H_3C intact, pour donner l'oxyde de méthyle bichloré symétrique de REGNAULT $\text{ClCH}_2\text{—O—CH}_2\text{Cl}$ éb. $103^\circ - 105^\circ$ et non l'oxyde bichloré dissymétrique, chloroformique $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CHCl}_2$ ¹⁾, — je pouvais trouver extraordinaire la chloruration du méthylal $\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$, où l'on verrait, selon M. DE SONAY, le chlore entrer dans le composant $\text{O} \cdot \text{CH}_3$ et non dans $\text{C}_2\text{H} < \begin{array}{c} \text{O—} \\ \text{O—} \end{array}$. C'est qu'en effet, alors que le chlore se trouve en présence de groupements inégalement hydrogénés H_3C , H_2C , HC , ou déjà chlorés, tels que $\text{H}_2\text{C—Cl}$, $\begin{array}{c} | \\ \text{HC—Cl} \\ | \end{array}$, dans des composés oxygénés, on le voit exercer son action substituable en général, parfois même par une préférence exclusive, sur les groupements les moins riches en hydrogène, sur les groupements déjà chlorés et les groupements les plus voisins ou les plus en rappprt avec l'oxygène.

Au moment où j'apprenais l'existence du méthylal bichloré bouillant à 166° , on constatait, dans mon laboratoire, la chloruration directe, très nette et très aisée, du chlorure d'isobutyryle $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} > \end{array} \text{CH—COCl}$ dans le groupement $> \text{CH}$ ²⁾, et il y a peu de jours, celle du

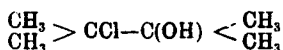
¹⁾ Cette chloruration de l'oxyde de méthyle monochloré $\text{H}_3\text{C—O—CH}_2\text{Cl}$ a été refaite récemment par M. LITTSCHIED. Il est arrivé au même résultat que M. DE SONAY. Voir Liebig's Annalen der Chemie, t. CCCXXX, pp. 115 et suiv. (année 1903).

²⁾ Il y a ici les deux groupements CH_3 et CH , aussi différents que possible quant à leur richesse en hydrogène et de plus inégalement rapprochés du composant —COCl . Aussi la chloruration du chlorure

chlorure de propionyle $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{COCl}$ dans le groupement $-\text{CH}^2-$ fournissant successivement les dérivés mono et bichlorés HCCl et CCl^2 ¹⁾. Il y aurait à citer des faits très nombreux de ce genre; je n'en rappellerai que deux qui me paraissent offrir à des titres divers un intérêt spécial.

a) C'est d'abord la chloruration de l'acétate de méthyle $\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix} \cdot \text{CH}_3$ où existent deux groupements $-\text{CH}_3$, inégalement placés vis-à-vis de l'oxygène et de là inégalement influencés par cet élément. Or, le chlore exerce ici son action substituante sur le groupement $\text{O}-\text{CH}_3$, pour former du chloro-acétate de méthylène $\text{H}_3\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O} \end{smallmatrix} -\text{CO}-\text{CH}_3$ éb. 115° ²⁾.

d'isobutyryle $\text{H}_3\text{C} > \text{CH}-\text{COCl}$ s'accomplit-elle très aisément, sous l'action d'un léger échauffement et d'une façon très nette. Le produit brut versé dans l'alcool fournit de suite de l'éther chloro-isobutyrique pur $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CCl}-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ éb. $148^\circ-149^\circ$, à l'aide duquel je me propose de réaliser la synthèse de la chlorhydrine en C_6 ,



c'est-à-dire de la chlorhydrine éthylénique tétra-méthylée, composé déjà obtenu par la fixation de $(\text{HO})\text{Cl}$ sur le tétra-méthyl-éthylène $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Mes prévisions ne se sont pas réalisées: $> \text{CCl}$ prend part à la réaction; avec $\text{H}_3\text{C}-\text{Mg}-\text{Br}$, on obtient le pentaméthyl-éthanol $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}-\text{C}-\text{C}-(\text{CH}_3)_2$.

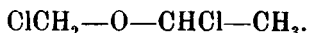
Mai 1906.



¹⁾ La chloruration du chlorure de propionyle $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COCl}$ est moins aisée et moins nette que celle du chlorure d'isobutyryle. On en aperçoit la raison. Elle se passe exclusivement dans le groupement intermédiaire CH_2 , voisin de $-\text{COCl}$.

²⁾ Voir ma note, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XXXV (2e sér.), p. 717 (année 1873).

Il y a peu de temps, M. LITTERSCHEID, soumettant à l'action du chlore l'oxyde de méthyle-éthyle monochloré $\text{ClCH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$ ¹⁾, constatait la formation, comme premier produit de substitution, d'un composé aldéhydique bouillant à $112^\circ\text{—}114^\circ$ et répondant à la formule



La détermination de l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore dans les molécules carbonées est sans doute une question d'un puissant intérêt au point de vue de la statique moléculaire, mais elle est fort complexe et il me paraît que l'on ne possède pas encore en ce moment des faits précis assez nombreux pour pouvoir déterminer avec sûreté les lois, ou du moins les règles qui la gouvernent dans les diverses circonstances où elle se présente.

L'étude attentive des propriétés des produits directs de la chloruration, des réactions qu'ils subissent et des composés nouveaux qu'ils fournissent, donne des renseignements précieux sur leur composition intime et leur structure, parfois même elle suffit pour les dévoiler. Mais, à mon sens, il serait fort utile, et dans bien des cas nécessaire, que l'on possédât encore les divers produits possibles de la chloruration, préparés, non par la chloruration elle-même, mais par des méthodes autres, d'une incontestable sûreté et ne laissant aucun doute sur la véritable individualité du produit.

En voici un exemple d'une grande simplicité. La nature du dérivé mono-chloré de l'acétate de méthyle, éb. 115° , et répondant à la formule $\text{ClCH}_2\text{—O.CO.CH}_3$, est révélée par deux faits: l'action de l'eau d'abord qui le transforme

¹⁾ J'ai fait connaître ce composé en 1893; voir ma note Sur les dérivés haloïdes monosubstitués de l'oxyde de méthyle (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XXV, 3e sér., pp. 439-449.)

En ce qui concerne LITTERSCHEID, voir Liebig's Annalen der Chemie, t. CCCXXX, p. 118, Ueber die Chlorirung von Chlor-methyl-äthyl-äther.

en acide acétique et en méthanal $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ aq. et la différence de ses propriétés avec son isomère le chloro-acétate de méthyle $\text{ClCH}_2\text{CO.OCH}_3$. Plus tard, j'ai constaté que ce même corps se fait très aisément par la réaction du chlorure d'acétyle $\text{CH}_3\text{—COCl}$ sur le méthanal ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$)¹⁾. Aucun doute n'était plus possible.

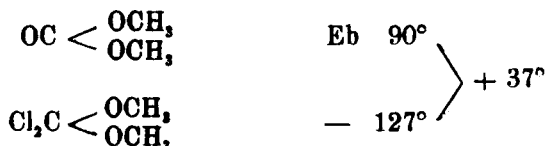
La connaissance préalable de produits d'une structure nettement établie aide singulièrement à la détermination de la nature des produits directs des substitutions chlorées. Lorsque LITTELSCHIED étudiait l'action du chlore sur l'oxyde de méthyle-éthyle mono-chloré $\text{ClCH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$, il pouvait savoir, avant toute constatation expérimentale, que le produit initial de cette chloruration, bouillant à $112^\circ\text{—}114^\circ$, n'était pas le produit bi-chloré symétrique, bi-chloro-méthylé $\text{ClCH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$: car j'avais fait connaître auparavant ce composé, qui bout à $153^\circ\text{—}155^\circ$ et qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur le méthanal $\text{CH}_2=\text{O}$ aq., en présence de la mono-chlorhydrine éthylénique $(\text{HO})\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$ ²⁾.

De la même manière, si le composé que vient de signaler M. DESCUDÉ avait été connu en 1893, M. DE SONAY n'aurait pas pu se méprendre sur la vraie nature de son méthylal bi-chloré, bouillant à 127° , et le prendre pour le dérivé symétrique $\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{Cl})_2$.

C'est le moment d'examiner ce que peut être ce produit. A en juger par ce que rapporte l'auteur de l'action de l'eau sur ce liquide, il doit être constitué principalement, presque exclusivement même, du dérivé bi-chloro-méthylénique $\text{Cl}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$. Ce méthylal bi-chloré correspond ainsi au carbonate de méthyle

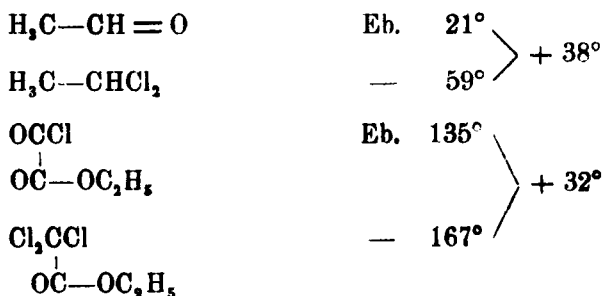
¹⁾ Voir Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), année 1900, p. 52.

²⁾ Voir Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XXIX (3e sér.), p. 225 (anné 1895).

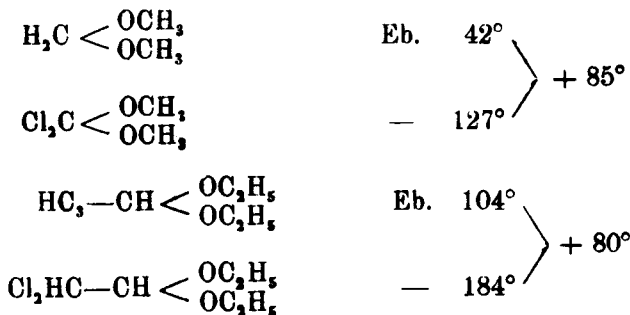


et sous l'action de l'eau ne peut fournir que de l'alcool méthylique et du gaz carbonique.

Les relations de volatilité que l'on observe entre ces deux composés sont de l'ordre de celles que l'on constate entre d'autres dérivés plus ou moins analogues de composition relative.



Celles qui existent entre le méthylal et le dérivé bi-chloré $\text{Cl}_2\text{C} < \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$ sont aussi du même genre que celles qui se remarquent parfois entre d'autres composés analogues.



Mais puisque ce produit a fourni, lors de son hydrolyse, une certaine quantité de méthanal ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$)₂, il faut

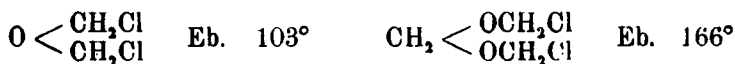
admettre qu'il n'est pas homogène et qu'à côté du dérivé chloro-carbonique $\text{Cl}_2\text{C} \cdot (\text{OCH}_3)_2$, il s'y rencontre en certaine quantité, fort faible évidemment, un dérivé bi-chloré renfermant le composant $\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, peut-être $\text{H}_2\text{C} \cdot (\text{OCH}_2\text{Cl})_2$ lui-même ou le mixte $\text{ClCH} < \begin{smallmatrix} \text{OCH}_2\text{Cl} \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$.

Cela étant, il faut admettre qu'en présence de systèmes rapprochés de composition et voisins, tels que $\text{H}_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$

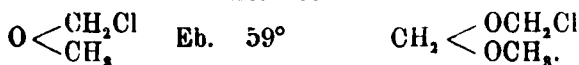
et $-\text{OCH}_3$, le chlore, comme d'autres réactifs et notamment $(\text{HO})\text{Cl}$, ne porte pas son action sur un seul d'entre eux exclusivement. Cette question mériterait certainement d'être réexaminée expérimentalement; le décès de M. DE SONAY me laisse malheureusement peu d'espoir de la voir résoudre pour elle-même, du moins en ce temps-ci, car je ne vois, dans mon personnel actuel, personne que je pourrais engager à aborder une recherche de ce genre.

Quoi qu'il en soit, il est certain, dès à présent, que l'ordre de substitution du chlore à l'hydrogène dans le méthylal n'est pas, comme le fait remarquer d'ailleurs M. DESCUDÉ, tel que l'a indiqué autrefois M. DE SONAY. J'avoue que si j'ai pu être contrarié de devoir admettre qu'une des assertions de mon ancien assistant était controuvée, car le travail auquel il s'était livré pour y arriver était d'un genre fort pénible et entouré de difficultés réelles, j'ai éprouvé en même temps un sentiment de vraie satisfaction en voyant disparaître des faits en discordance avec les habitudes substituantes ordinaires du chlore.

Il existe entre le méthylal monochloré et l'oxyde de méthyle monochloré les mêmes relations de composition qu'entre les dérivés bi-chlorés symétriques correspondants.



Différence 63° .



Avec M. DESCUDÉ, j'en conclus que le méthylal monochloré $\text{H}_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{OCH}_2\text{Cl} \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$ doit bouillir aussi à environ une soixantaine de degrés plus haut que l'oxyde de méthyle monochloré, c'est-à-dire vers 120° — 125° . Or, M. DE SONAY décrit ce corps comme bouillant à 95° .

J'en conclus aussi, avec M. DESCUDÉ, que le corps bouillant à 95° doit avoir une autre constitution que celle que lui assigne M. DE SONAY. Le chlore doit se trouver dans le groupement $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{O} - \\ \text{O} - \end{smallmatrix}$.

On aurait ainsi la série suivante:



Différence 53° .

Différence 32° .

Ces différences décroissantes entre les points d'ébullition sont rationnelles et conformes à ce qui se remarque généralement entre des dérivés de chloruration de cette nature.

M. DESCUDÉ a tenté de faire le méthylal monochloré $\text{H}_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{OCH}_2\text{Cl} \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$ par l'addition de $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$ à l'oxyde de méthyle monochloré. Il est regrettable que jusqu'ici cette réaction, qui n'a pas pu être achevée, ne lui ait pas fourni ce produit recherché et sûrement prévu.

§ II. — Sur les composés mono- et poly-méthyléniques.

A un autre point de vue encore, la note de M. DESCUDÉ, avec les faits qu'elle renferme, mérite d'attirer l'attention et m'a grandement intéressé.

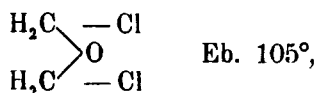
Il y a longtemps que j'ai fait remarquer que l'oxyde de méthylène $\text{H}_2\text{C} + \text{O}$ représente d'une manière parfaite les oxydes métalliques. Nous ne connaissons ceux-ci qu'à l'état de polymères, impossibles à désagréger pour être

ramenés à leur forme normale, mono-moléculaire, d'une volatilité plus grande que les chlorures correspondants ¹⁾).

Le méthanal dans sa forme ordinaire — une poudre blanche, comme de la magnésie ou de l'oxyde de zinc — est un véritable oxyde métallique. Seulement, à l'inverse des oxydes métalliques, il est dépolymérisable et la chaleur le ramène à sa forme normale, mono-moléculaire, un liquide bouillant à -21° et n'existant comme tel qu'à la faveur de cette température abaissée. A cet oxyde $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, si volatil, correspond un chlorure $\text{H}_2\text{C}.\text{Cl}_2$ qui l'est beaucoup moins, liquide, stable comme tel et bouillant, sous la pression ordinaire, à 42° . Tout cela est normal et régulier.

Comme divers métaux proprement dits, le plomb, le cuivre, le mercure, etc., le méthylène $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ forme des combinaisons intermédiaires entre le méthanal, son oxyde $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ et son chlorure $\text{H}_2\text{C}.\text{Cl}_2$, des oxychlorures polyméthyléniques. Ceux-ci, à l'inverse de l'oxyde simple, $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, se présentent dans un état physique que l'on peut regarder comme normal; au point de vue moléculaire, ce sont des liquides incolores et fort odorants comme leurs générateurs simples, moins volatils évidemment que ceux-ci, puisque, renfermant les éléments de chacun d'eux, leur poids moléculaire est plus considérable, et d'autant moins volatils que leur molécule est plus complexe.

On ne connaissait jusqu'ici que le plus simple d'entre ces composés, l'oxy-chlorure bi-méthylénique



c'est-à-dire l'oxyde de méthyle bichloré symétrique de REGNAULT.

¹⁾ Voir mon mémoire intitulé: *Études de chimie moléculaire. Première partie. Oxydes métalliques.* Dans les *Annales de la Société scientifique de Bruxelles*, 3e année, 1879.

Par l'addition du méthanal $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ à ce composé ¹⁾, M. DESCUNÈ a réussi à obtenir les dérivés tri- et tétraméthyléniques

$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{C} - \text{Cl} \end{array}$ Liquide Eb. 166°; Eb. 65°—67°, pr. 15 m.

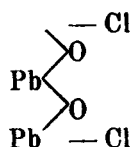
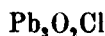
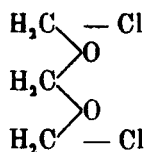
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{C} - \text{Cl} \end{array}$ Liquide non distillable sous la pression ordinaire.

Eb. 100°—102° sous la pression de 15 m.

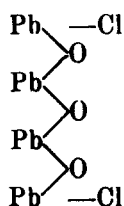
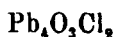
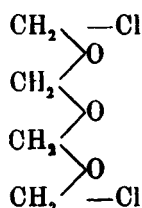
L'oxy-chlorure triméthylénique $(\text{H}_2\text{C})_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ n'est autre que le méthylal bichloré symétrique dont il est question dans la note de M. DESCUNÈ et qui résulte de l'action de PCl_3 sur le poly-oxyméthylène $(\text{H}_2\text{C}=\text{O})_n$ ²⁾, cet oxychlorure triméthylénique correspond exactement à l'oxychlorure triplombique qui constitue l'espèce minérale désignée sous le nom de mendipite

¹⁾ Il est probable qu'à l'instar des oxydes métalliques qui, comme PbO , HgO , etc., s'ajoutent aisément à leurs chlorures, le méthanal $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ dépolymérisé par ZnCl_2 s'ajoutera, dans certaines conditions, au chlorure de méthylène $\text{H}_2\text{C}-\text{Cl}_2$ pour former l'oxyde de méthyle bichloré symétrique de Regnault $\text{O}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$.

²⁾ Dans les poly-oxy-méthylènes $(\text{H}_2\text{C}=\text{O})_n$ existe, selon toute vraisemblance, du tri-oxy-méthylène $\text{H}_2\text{C} < \begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2 \\ \text{O}-\text{CH}_2 \end{array} > \text{O}$; à l'inspection de cette formule, on aperçoit de suite que le dérivé $\text{H}_2\text{C} < \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{Cl} \\ \text{OCH}_2\text{Cl} \end{array} >$ doit être le produit principal de l'action de PCl_3 sur ce composé polymère. L'action des chlorures et bromures du phosphore, ainsi que de POCl_3 et POBr_3 sur $(\text{H}_2\text{C}=\text{O})_n$, mérite d'être reprise et examinée d'une manière approfondie. Dans ma note de 1900 sur cet objet (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, p. 48), j'ai eu surtout en vue de transformer $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ en CH_2Cl_2 et CH_2Br_2 .



Quant au dérivé tétraméthylénique $(\text{CH}_2)_4\text{O}_3\text{Cl}_2$, on peut le comparer à cet oxy-chlorure de plomb $\text{Pb}_4\text{O}_3\text{Cl}_2$, désigné sous le nom de jaune minéral ou de jaune de Cassel.



A côté des chlorures méthyléniques, simples ou basiques, se rangent des acétates correspondants, composés volatilissables aussi, et que l'on peut rapprocher de divers acétates métalliques.

Voici les séries des chlorures et des acétates avec leurs points d'ébullition respectifs ¹⁾:

Différence.				
$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$	Eb. 42°	128°	$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O.CO.CH}_3 \\ \diagdown \text{O.CO.CH}_3 \end{array}$	Eb. 170°
		25°		38°
$\text{H}_2\text{C}-\text{Cl}$ $\quad \diagup \text{O}$	Eb. 105°	103°	$\text{H}_2\text{C}-\text{O.CO.CH}_3$ $\quad \diagup \text{O}$	Eb. 208°
$\text{H}_2\text{C}-\text{Cl}$ $\quad \diagup \text{O}$		24°	$\text{H}_2\text{C}-\text{O.CO.CH}_3$ $\quad \diagup \text{O}$	37°
$\text{H}_2\text{C}-\text{Cl}$ $\quad \diagup \text{O}$	Eb. 166°	79°	$\text{H}_2\text{C}-\text{O.CO.CH}_3$ $\quad \diagup \text{O}$	Fb. 245°

On aperçoit de suite, à l'inspection de ce tableau, combien est régulière la différence de volatilité entre les

¹⁾ Sous la pression ordinaire.

chlorures et les acétates correspondants. J'attire particulièrement l'attention sur la différence d'élévation dans le point d'ébullition que l'addition de $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$, groupement oxyméthylénique, détermine dans ces deux groupes de composés.

La série mixte des chloro-acétates méthyléniques $(\text{CH}_2)_n-\text{O}_{n-1}\text{Cl}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ n'est représentée, jusqu'ici, que par le premier de ces termes: le chloro-acétate mono-méthylénique $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{Cl}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ éb. 115° .

Les chloro-acétates poly-méthyléniques, comme d'autres composés mixtes, paraissent ne pouvoir être volatilisés comme tels, soit qu'ils se dédoublent dans les deux simples correspondants, soit qu'ils perdent de l'oxyde de méthylène ¹⁾. Cette lacune, dans la série des composés polyméthyléniques, est à regretter: il eût été intéressant de constater quelle élévation dans le point d'ébullition détermine l'addition successive de $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$ au chloro-acétate primordial $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)$.

On voit, par tout cela, que les dérivés méthyléniques se rattachent de la manière la plus naturelle aux combinaisons métalliques proprement dites, qu'elles aident à interpréter et à comprendre. Dans le vaste empire du carbone, les composés méthyléniques constituent une des régions les plus fécondes et les plus intéressantes à explorer, et, puisqu'elle en occupe l'entrée, des plus faciles à aborder et des plus importantes au point de vue général. Son étude est loin d'être épuisée, et j'engage M. Descudé, qui s'y est établi depuis longtemps déjà, à s'y maintenir avec persévérance; et pour cela, il lui sera nécessaire d'user tout à la fois de prudence et de courage, car des recherches expérimentales où intervient continuellement le méthanal sont pénibles et malsaines à certains égards. J'ai la confiance

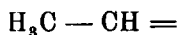
¹⁾ Voir Descudé, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n^o. 4 (avril), 1906

certitude que les succès qui ont couronné ses efforts dans le passé ne lui manqueront pas dans l'avenir.

§ III. — *Dérivés éthylidéniques.*

Je ne puis abandonner cet objet sans m'arrêter un instant, avant de terminer, aux composés éthylidéniques $C_2H_3 =$.

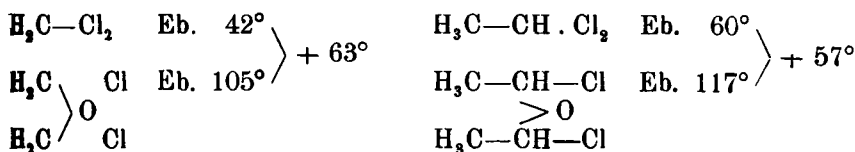
Les composés éthylidéniques sont les composés méthyléniques mono-méthylés



et la série s'en développe d'une manière parallèle, avec des différences atténuées entre les points d'ébullition des composés correspondants.

Ces différences sont de valeur variable, car la méthylation du groupement $H_2C =$ détermine une élévation dans le point d'ébullition du dérivé méthylénique diverse suivant la nature et le poids moléculaire du radical ou des radicaux auxquels est associé $H_2C <$.

Mais la série des dérivés éthylidéniques est bien moins riche que celle des dérivés méthyléniques. Il serait opportun de la compléter; j'estime qu'il y a là un sujet de recherches intéressantes et d'un succès assuré. Les dérivés poly-éthylidéniques manquent aujourd'hui totalement, sauf un seul, l'oxy-chlorure d'éthylidène. Il est bien remarquable que l'addition d'une molécule d'aldéhyde $CH_3 - CH = O$ à la molécule du chlorure éthylidénique détermine une élévation dans le point d'ébullition du même ordre, — si l'on tient compte de la différence des poids moléculaires — que celle de l'addition d'une molécule de méthanal $H_2C = O$ au chlorure de méthylène.



Cette concordance démontre l'équivalence de ces deux ordres de composés et fait présager le succès de recherches entreprises dans le but de compléter la série des dérivés polyéthylidéniques.

Parmi les dérivés éthylidéniques, il en est un dont l'existence mérite d'être rappelée à l'occasion de la question que j'ai dû toucher plus haut de l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore dans l'oxyde de méthyle et le méthylal.

C'est l'éther mono-chloré secondaire $\text{CH}_3\text{—CHCl}$ ($\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$) éb. 97—98°. La nature de ce composé ne prête à aucun doute, car il est le produit de l'éthérification chlorhydrique du glycol éthylidénique oxy-éthylé $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, — en réalité de l'action de HCl sur $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{O} + (\text{HO})\text{C}_2\text{H}_5$ en quantités équimoléculaires. — Or, la formation de ce composé, d'ordre secondaire $\text{HC} \begin{smallmatrix} | \\ | \end{smallmatrix} \text{—Cl}$, représente la première phase de l'action substituant directe du chlore sur l'éther ordinaire $\text{H}_3\text{C—CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{—CH}_3$. Cela est conforme aux habitudes substituantes de cet élément. Mais la suite de son action se présente sous un autre aspect. Il se forme ultérieurement, non le dérivé correspondant du second radical éthyle, c'est-à-dire l'éther bi-chloré bi-secondaire symétrique $\text{H}_3\text{C—CHCl—O—CHCl—CH}_3$, dont il a été question plus haut¹⁾, ou son isomère $\text{CH}_3\text{—CCl}_2\text{—(O} \cdot \text{CH}_2\text{—CH}_3\text{)}$, mais l'éther bi-chloré primaire et secondaire $\text{ClCH}_2\text{—CHCl—O—CH}_2\text{—CH}_3$, éb. 145°, produit dont la structure est bien établie par la nature de ses dérivés aussi bien que par son mode de formation, par la réaction de HCl gaz sur l'aldéhyde monochlorée $\text{ClCH}_2\text{—CH=O}$ en présence de l'alcool $\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{OH}$. On voit que l'action substituant du chlore s'est concentrée sur un seul des deux

¹⁾ Produit de l'action de HCl gaz sur l'aldéhyde $\text{H}_3\text{C—CH=O}$.

groupements $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$ et qu'en présence du système $\text{H}_3\text{C—CH—O—CH}_2$, le chlore a exercé son action sur le



groupement CH_3 et non exclusivement en un seul point, sur $\text{—CH}_2\text{O}$. Cette disposition rappelle ce qui se passe lors de la réaction du chlore sur l'oxyde de méthyle mono-chloré $\text{H}_3\text{C—O—CH}_2\text{Cl}$, où il se forme de l'oxyde de méthyle bi-chloré symétrique $\text{ClCH}_2\text{—O—CH}_2\text{Cl}$ éb. 105° , comme l'a constaté directement M DE SONAY et après lui LITTERSCHEID ¹⁾, comme cela résultait d'ailleurs des expériences anciennes de REGNAULT.

Le temps, avec les faits nouveaux qu'il amène, mettra, on peut en avoir le confiant espoir, les chimistes à même de s'orienter dans cette question, qui intéresse la pratique autant que la théorie.

¹⁾ Liebig's Annalen der Chemie, t CCCXXX, p. 115 (année 1903)

Sur le penta-méthyl-éthanol $(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C—C—}(\text{CH}_3)_2$ et
 OH

l'hexaméthyl-éthane $(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C—C}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁾,

PAR M. LOUIS HENRY.

Communication préliminaire.

La méthylation de l'éthane et des composés qui s'y rattachent détermine une série nombreuse de combinaisons dont l'étude comparative offre un haut intérêt, à tous les points de vue.

Je viens faire connaître dans cette note deux composés de ce groupe, éclos dans ces derniers temps dans mon laboratoire.

A. — LE PENTA-MÉTHYL-ÉTHANOL $(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C—C—}(\text{CH}_3)_2$.
 OH

Dans le but d'obtenir la mono-chlorhydrine de la pinacone $(\text{H}_3\text{C})_2\text{—C—C—}(\text{CH}_3)_2$, c'est-à-dire l'hydroxy-
 OH Cl

chlorure du tétra-méthyl-éthylène, on a fait réagir le chloro-isobutyrate d'éthyle $(\text{H}_3\text{C})_2\text{—CCl—CO—}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ sur le méthyl-bromure de magnésium, $\text{H}_3\text{C—Mg—Br}$, en solution étherée. La réaction se passe fort bien: après le traitement ordinaire et l'expulsion de l'éther, il reste un liquide qui, après quelque temps, se prend en une masse

¹⁾ Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 5, pp. 256-261, 1906.

cristalline. Ce corps a été pris d'abord pour le produit cherché. Mais il ne renferme pas de chlore. Ce n'est autre chose que l'hydrate du penta-méthyl-éthanol

$$\left[\begin{array}{c} (\text{H}_3\text{C})_3 \cdot \text{C} - \text{C} - (\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right] \text{H}_2\text{O},$$

composé qu'a fait connaître, en 1875, BUTLEROW ¹⁾. Il l'avait obtenu laborieusement par la réaction du zinc-méthyle $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Zn}$ sur le chlorure d'acétyle tri-méthyle $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{COCl}$.

Contrairement à ce qui se passe dans la réaction du méthyl-bromure de magnésium sur les éthers mono-, bi- et tri-chlorés de l'acide acétique, où le chlore n'est pas atteint, celui du chloro-isobutyrate d'éthyle $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CCl}-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ a réagi à la façon du chlore des éthers haloïdes et, en même temps que $-\text{O}-$ du composant éther-sel $\text{OC}-\text{OC}_2\text{H}_5$, a été remplacé par CH_3 . Il n'y a là rien qui doive étonner.

La réaction que je viens de signaler permet d'obtenir fort aisément et avec un rendement excellent l'éthanol penta-méthylé $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-(\text{CH}_3)_2$, qui est, à divers

$$\begin{array}{c} | \\ \text{OH} \end{array}$$

titres, un produit fort intéressant. J'ai la confiance qu'il sera utilement employé, comme je me propose de le faire, à des réactions synthétiques variées.

L'éther chloro-isobutyrique $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CCl}-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$, dont il dérive, s'obtient lui-même fort aisément. J'ajoute que le bromo-isobutyrate d'éthyle, dont les aptitudes réactionnelles doivent être encore plus prononcées, est dès maintenant un produit commercial ²⁾.

¹⁾ Liebig's Annalen der Chemie, t. CLXXVII, p. 176.

²⁾ Dans une prochaine communication, je ferai connaître deux autres réactions aboutissant à la formation synthétique du pentaméthyl-éthanol:

a) Pinacoline $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$ sur $\text{CH}_3 \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br}$.

b) Acétone $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}$ sur $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{Mg} \cdot \text{X}$.

B. — L'HEXA-MÉTHYL-ÉTHANE $(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C—C—}(\text{CH}_3)_3$.

Cet hydrocarbure, d'une composition si originale, constitue le produit accessoire de la préparation synthétique de l'alcool pinacologique $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C—CH(OH)—CH}_3$, par la réaction de l'aldéhyde acétique $\text{H}_3\text{C—CH=O}$ sur le composé magnésien de l'éther bromhydrique $(\text{H}_3\text{C})_3\text{—CBr}$ du tri-méthyl-carbinol, en solution étherée. Cette réaction n'est pas d'un excellent rendement en alcool; elle est encore moins rémunératrice en cet hydrocarbure, qui ne se forme, on le devine, dans ces conditions, qu'en fort minime quantité et qui est relativement malaisé à saisir et à isoler ¹⁾.

Dans les éthers haloïdes du penta-méthyl-éthanol $(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C—C—}(\text{CH}_3)_2$, les corps halogènes, comme l'a déjà



fait remarquer BUTLEROW, jouissent d'une aptitude réactionnelle très prononcée; il en est de même dans les éthers haloïdes du tri-phényl-méthanol $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{—C(OH)}$.

¹⁾ Depuis plusieurs mois, on s'est occupé dans mon laboratoire de la préparation synthétique de l'alcool pinacologique $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C—CH(OH)—CH}_3$, par la réaction de l'aldéhyde acétique $\text{CH}_3\text{—CHO}$ sur le composé magnésien du bromure de butyle tertiaire $(\text{H}_3\text{C})_3\text{—CBr}$, dissous dans l'éther.

Le mémoire, intitulé: Résultats complémentaires sur la constitution de la pinacoline et de ses dérivés, présenté par M. DELACRE à la séance de janvier et inséré dans le numéro du Bulletin de ce mois, constate qu'il s'est occupé aussi de cet objet. Je n'ai pas assisté à la séance de la Classe des sciences du 6 janvier de cette année et n'ai eu connaissance que beaucoup plus tard du fort intéressant mémoire de mon savant confrère. D'après ce que je lis à la page 36, je vois que M. DELACRE a rencontré également dans les opérations qu'il a faites le produit accessoire qui est l'hexa-méthyl-éthane $(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C—C—}(\text{CH}_3)_3$.

Mais il y a lieu de croire, ajoute-t-il, que c'est également un produit de condensation de l'aldéhyde. A la séance du 3 mars de cette année, au cours d'une conversation sur cette synthèse, j'ai eu l'occasion de renseigner M. DELACRE sur la nature de ce produit cristallisé, qui ne pouvait pas échapper à un expérimentateur aussi attentif et aussi habile que mon savant collègue de Gand.

Aussi je ne doute pas que la réaction du bromure d'éthyle penta-méthylé $(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C—C—}(\text{CH}_3)_2$, si



aisé à obtenir, sur le méthyl-bromure de magnésium en solution étherée, ne fournisse ce nouvel hydrocarbure en C_8 aisément et dans des conditions très avantageuses ¹⁾.

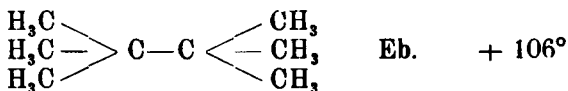
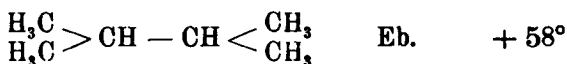
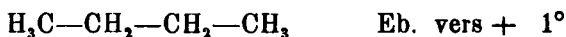
L'hexa-méthyl-éthane constitue un corps solide, incolore, cristallisant de sa solution étherée refroidie en lamelles barbelées comme le chlorhydrate ammonique. Son odeur camphrée est très pénétrante.

Il fond en tube capillaire scellé à $103^\circ\text{—}104^\circ$ et bout fixe à $106^\circ\text{—}107^\circ$ sous la pression de 763 millimètres.

Sa tension de vapeur est considérable; aussi disparaît-il rapidement à l'air libre dès la température ordinaire.

A 14° , introduit dans le vide barométrique, il détermine une dépression de 20 millimètres dans la colonne mercurielle. Sa densité de vapeur, déterminée dans le tube de HOFMANN, a été trouvée égale à 3.93. La densité calculée est 3.94.

L'éthane hexa-méthylé complète la série de méthylation symétrique et double de l'éthane:



Comme le méthane tétra-méthylé $(\text{H}_3\text{C})_4\text{.C}$, l'hexa-méthyl-éthane se fait remarquer par son aptitude à prendre l'état cristallin, plus développée encore que dans son congénère en C_5 , puisqu'il est solide à la température ordinaire.

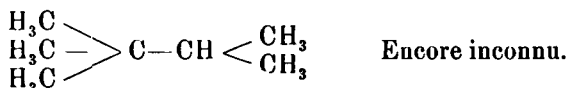
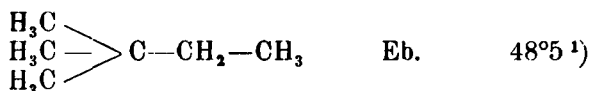
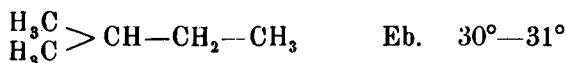
¹⁾ Cette réaction a été réalisée depuis la communication de cette note préliminaire. 31 mai 1906.

Il n'en peut être autrement, ce corps renfermant deux systèmes $(C-)_8-C$.

La série de méthylation de l'éthane dans un de ses composants $-CH_3$ est complète aussi:



Des trois dérivés intermédiaires, les deux premiers existent en ce moment:



Les deux derniers termes devaient être faits synthétiquement.

En terminant, je tiens à constater toute la part qui revient à mon assistant, M. AUGUSTE DE WÆL, dans la réalisation de ces expériences.

¹⁾ MARKOWNIKOFF, Des pétroles du Caucase (Berichte, etc. t. XXXII, p. 1445. Année 1899).

**Du chlorure d'acétyle et de l'acide chlorhydrique en tant
que réactifs différentiels des alcools mono-atomiques
aliphatiques de divers genres ¹⁾,**

PAR M. LOUIS HENRY.

Dans une note insérée dans le Bulletin du mois de décembre dernier, j'ai proposé le chlorure d'acétyle $\text{H}_3\text{C}-\text{COCl}$ comme réactif différentiel des alcools mono-atomiques aliphatiques. Les alcools primaires et secondaires en sont transformés en acétates avec dégagement d'acide HCl gazeux, tandis que les alcools tertiaires deviennent des éthers chlorhydriques avec formation d'acide acétique libre.

C'est ainsi que les choses se passent dans la réaction de ce même composé avec la potasse caustique ²⁾.

¹⁾ Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n^o. 4, pp. 261-280, 1906.

²⁾ Voici le détail d'une expérience que j'ai retrouvée dans mon journal de laboratoire à la date du 6 juin 1902. Dans 2_{gr}95 de chlorure d'acétyle, on a introduit 2_{gr}15 de potasse caustique pure, réduite en poudre; il n'en fallait théoriquement que 2_{gr}14.

La masse solide restante, après dessiccation dans le vide à chaud, pesait 2_{gr}9. Pour du chlorure de potassium, il en aurait fallu 2_{gr}80 et pour de l'acétate 3_{gr}70. Pour un mélange équimoléculaire des deux sels, on aurait recueilli 3_{gr}25 de produit solide. Il n'y a donc aucun doute à avoir sur sa nature; la titration de ce sel a constaté en outre 2_{gr}7 de chlorure de potassium.

Je me propose de faire voir dans la présente note que cette réaction ne se borne pas à certains cas particuliers, isolés, mais qu'elle est bien générale.

Je mentionnerai d'abord l'alcool méthylique et ses trois dérivés de méthylation :

$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	Alcool méthylique.
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	— éthylique.
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{CH}(\text{OH})$	— isopropylique.
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C}- \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{C}-\text{OH}$	— pseudo-butylique.

Je signale en second lieu les quatre groupes, de trois alcools chacun, un primaire, un secondaire et un tertiaire, qui correspondent à l'alcool éthylique $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2(\text{OH})$, le plus simple des alcools poly-carbonés, par la méthylation opérée soit dans le composant alcool $\text{H}_2\text{C}-\text{OH}$, soit dans le groupement hydrocarbure $-\text{CH}_3$.

Tous ces alcools existent aujourd'hui.

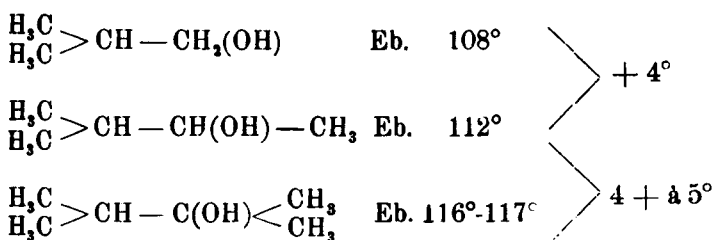
Premier groupe: $-\text{CH}_3$ intact.

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2(\text{OH})$	Eb. 78°	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} + 4^\circ \text{ à } 5^\circ$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	Eb. $82^\circ-83^\circ$	
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OH}) < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Eb. 82°	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \pm 0^\circ$

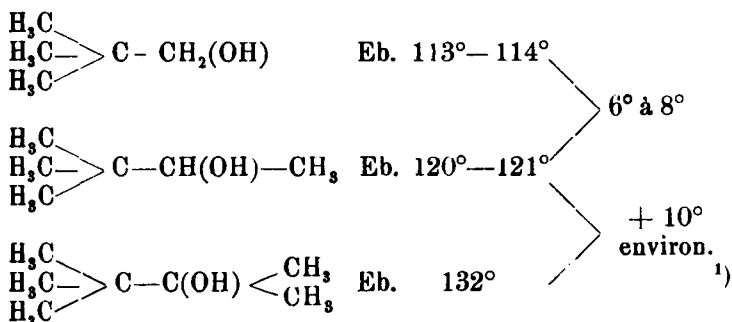
Deuxième groupe: $\text{H}_3\text{C}-$ mono-méthylé, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-$.

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{OH})$	Eb. 97°	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} + 2^\circ$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	— 99°	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH}) < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	— 102°	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} + 2^\circ \text{ à } 3^\circ$

Troisième groupe: H_3C —bi-méthylé, $\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{smallmatrix} > \text{CH} —$



Quatrième groupe: H_3C —tri-méthylé, $\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{smallmatrix} > \text{C} —$



¹⁾ J'ai tenu à indiquer les points d'ébullition des alcools qui se rangent dans ces divers groupes, parce que de leur rapprochement sortent des observations dignes d'intérêt:

a. Dans le premier groupe, celui de l'alcool lui-même (différences 4 à 5 et ± 0), l'influence de la diminution progressive du coefficient d'association du chef de la méthylation du composant $\text{H}_2\text{C}—\text{OH}$ l'emporte sur celle de l'augmentation progressive du poids moléculaire;

b. Il n'en est pas ainsi dans chacun des trois derniers groupes, renfermant les systèmes $\text{H}_3\text{C}—\text{CH}_2$, $(\text{H}_3\text{C})_2—\text{CH}$ et $(\text{H}_3\text{C})_3—\text{C}$; la méthylation progressive du composant alcool $\text{H}_2\text{C}—\text{OH}$ s'accompagne d'une élévation constante et progressive dans le point d'ébullition;

c. On remarquera enfin que celle-ci est d'autant plus considérable que la méthylation du groupement $\text{H}_3\text{C}—$ est plus complète.

Dans chacun de ces groupes, l'alcool primaire $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})$, y compris évidemment l'alcool méthylique $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$, et l'alcool secondaire $\text{HC}(\text{OH})$, soumis à l'action du chlorure d'acétyle, fournissent exclusivement ¹⁾ l'acétate $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ et du gaz chlorhydrique HCl , alors que l'alcool tertiaire $-\text{C}(\text{OH})$ se transforme en son éther chlorhydrique avec mise en liberté d'acide acétique.

J'attire particulièrement l'attention sur les trois alcools qui constituent le quatrième groupe, renfermant le système $(\text{H}_3\text{C})_3-\text{C}-$.

L'alcool primaire $(\text{H}_3\text{C})_3-\text{C}-\text{CH}_2(\text{OH})$, ou triméthyl-éthanol, a été soumis à l'action du chlorure d'acétyle par son auteur lui-même, M. L. TISSIER. Voici ce qu'il en dit:

„L'acétate de trimétho-éthyle a été obtenu, soit en chauffant directement l'acide acétique cristallisable et l'alcool triméthyl-éthylique en tube scellé pendant plusieurs jours, ainsi que nous l'avons indiqué pour la mesure des vitesses d'éthérification, soit par la réaction du chlorure d'acétyle sur l'alcool, ce qui donne d'excellents résultats.

„A une molécule d'alcool triméthyl-éthylique, placée dans un ballon

¹⁾ On trouve la mention suivante dans le Traité de chimie organique de Kolbe, qui fut en son temps un si excellent ouvrage, au point de vue objectif ¹⁾:

„Mit Alkoholen zusammengebracht, erzeugt dasselbe (Acetylchlorid) unter Salzsäureentwicklung die neutralen essigsäuren Aether; ein Theil des bez. Alkohols geht durch die reichlich entbundene Salzsäure in Alkylchlorid über.”

La formation simultanée d'un éther acétique et d'un éther chlorhydrique, plus exactement d'un composé mixte qui est tout cela à la fois, est exacte en ce qui concerne des alcools poly-atomiques. Mais il n'en est pas ainsi en ce qui concerne les alcools mono-atomiques aliphatiques dont je m'occupe ici, ceux que visait évidemment l'ouvrage de Kolbe.

¹⁾ Deuxième édition, par M. E. VON MEYER, t. I, p. 564 année 1880.

entouré d'eau glacée, on ajoute lentement et goutte à goutte, au moyen d'un entonnoir à robinet, un peu plus d'une molécule de chlorure d'acétyle.

On achève la réaction en chauffant pendant quelques instants au réfrigérant à reflux, et, après refroidissement, le contenu du ballon est traité par l'eau.

L'éther qui surnage est décanté, lavé avec un peu d'eau alcaline, séché sur du chlorure de calcium et rectifié. Il bout à 126°." ¹⁾

La réaction du chlorure d'acétyle sur l'alcool de TISSIER est d'autant plus intéressante à noter que sous l'action de l'acide chlorhydrique et des hydracides halogénés HBr, HI, cet alcool fournit non ses éthers haloïdes, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C—CH}_2\text{X}$, mais ceux de son isomère, le diméthyléthyl-carbinol $(\text{H}_3\text{C})_2\text{—C(OH)—CH}_2\text{—CH}_3$. Avec de chlorure d'acétyle, celui-ci fournit son éther chlorhydrique $(\text{H}_3\text{C})_2\text{—CCl—CH}_2\text{—CH}_3$. Eb. 86°.

L'alcool secondaire $(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C—CH(OH)—CH}_3$, le triméthyl-isopropanol 1—1—1, ou l'alcool pinacolique de FRIEDEL — fournit son acétate (éb. 143°) d'une manière nette, avec le chlorure d'acétyle. [Voir ma note du mois de décembre dernier] ²⁾.

L'alcool tertiaire $(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C—C(OH)—(CH}_3)_2$, le pentaméthyl-éthanol de BUTLEROW, dont je viens de réaliser aisément la synthèse à l'aide du chloro-isobutyrate d'éthyle $\text{CH}_3 > \text{C} . \text{Cl—CO(OC}_2\text{H}_5)$, se transforme aussi intégralement en son chlorure, si caractéristique $(\text{CH}_3)_5\text{—C}_2\text{Cl}$, sous l'action du chlorure acétique.

Voici le détail de l'opération précise qui a été faite:

On a pris 6 grammes de son hydrate $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C—C(OH)—(CH}_3)_2] + \text{H}_2\text{O}$ ³⁾. On a fait tomber, petit à petit, sur

¹⁾ Annales de chimie et de physique, t. XXIX, 6e sér., pp. 364 et 365 (année 1893).

²⁾ Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences; 1905, p. 547. — Ce Recueil t. XXV, p. 146.

³⁾ Dans BEILSTEIN, Organische Chemie (3e éd.), t. I, p. 237, cet hydrate est renseigné avec la formule $5\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Cette erreur n'est pas corrigée.

cette masse solide, placée dans un petit ballon maintenu dans de l'eau froide, 15 grammes de chlorure d'acétyle, ce qui constitue un léger excès. L'eau d'hydratation étant d'abord atteinte, et l'alcool lui-même fondant à 17°, selon BUTLEROW, la masse solide commence par se fondre et il se dégage du gaz chlorhydrique. La réaction étant terminée, la masse liquide a été versée dans de l'eau pour séparer l'acide acétique formé. Le résidu solide, chlorure $(\text{CH}_3)_5\text{—C}_2\text{Cl}$, essoré et séché mécaniquement, pesait 6^{gr}5. Pour du chlorure, il en aurait fallu 6^{gr}456 et pour de l'acétate, 7^{gr}584. Ce produit solide, cristallisé de l'éther par évaporation spontanée, constitue un corps incolore, sublimable en tube ouvert sans se fondre, et se fondant en tube capillaire scellé vers 130°. C'est du chlorure pur, absolument identique à celui que BUTLEROW a obtenu de son alcool par l'action de PCl_5 et où le chlore présente une aptitude réactionnelle si remarquable.

Le penta-méthyl-éthanol se transforme donc, sous l'action du chlorure acétique, intégralement et exclusivement en son chlorure $(\text{H}_3\text{C})_5\text{—C—CCl—}(\text{CH}_3)_2$.

Voici encore quelques autres alcools tertiaires qui ont été soumis à l'action du chlorure d'acétyle, en se transformant en leurs éthers chlorhydriques :

- a) Le méthyl-di-éthyl-carbinol $\text{H}_3\text{C—C(OH)—}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ¹⁾;
- b) Le di-méthyl-propyl-carbinol $\text{C}_3\text{H}_7\text{—C(OH)—CH}_3)_2$ ²⁾;
- c) Le triphényl-carbinol $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{—C(OH)}$ ³⁾.

¹⁾ Cet alcool a été fait par la réaction de $\text{H}_3\text{C—CO(OCH}_3\text{)}$ sur l'éthyl-bromure de magnésium dans l'éther. Le rendement est d'au moins 60%. Son chlorure bout à 119°, p. 768 mm.

²⁾ Eb. 122°—123°, produit de la réaction du butyrate normal d'éthyle $\text{H}_3\text{C—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO(OC}_2\text{H}_5\text{)}$ sur le méthyl-bromure de magnésium. Opération très avantageuse.

³⁾ G. GOMBERG et G. T. DAVIS, *Berichte*, etc., t. XXXVI, p. 3925 (année 1903). Indications précises.

L'action du chlorure d'acétyle sur le triphényl-carbinol a toute une histoire. Elle est trop intéressante et trop instructive, à certains égards, pour que je ne la rapporte pas ici succinctement.

Ce qui est bien remarquable, c'est que le produit de MM. ALLEN et KÖLLIKER, fusible à 99° et constituant selon eux l'acétate, a été analysé et a fourni des chiffres qui pouvaient être regardés comme assez satisfaisants pour l'acétate. Les voici, en regard des chiffres correspondant à l'acétate et au chlorure de triphényl-carbinol.

Analyses de MM. ALLEN et KÖLLIKER :

	I	II	III	IV
C %	83.07	82.72	83.00	83.42
H	5.66	5.75	5.82	5.97
	(C ₆ H ₅) ₃ . C(O . CO . CH ₃)		(C ₆ H ₅) ₃ . C . Cl	
C %	83.44		81.86	
H	5.96		5.35	
Cl			12.74	

On remarquera que MM. ALLEN et KÖLLIKER ne renseignent pas de chlore dans leur produit. C'est ce chlore

W. HEMILIAN, l'auteur du triphényl-carbinol (C₆H₅)₃—C(OH) en 1874, a fait réagir le chlorure acétique sur ce remarquable alcool tertiaire ¹⁾. Plus tard, en 1885, pour obtenir l'acétate, ALLEN et KÖLLIKER ont substitué à l'alcool lui-même son dérivé éthylique (C₆H₅)₃—C(OC₂H₅) ²⁾. Enfin, HERZIG et WENGRAF sont revenus, en 1901, pour obtenir cet acétate, à la méthode d'HEMILIAN, comme étant plus favorable ³⁾.

C'est en 1903 seulement que MM. GOMBERG et G.-T. DAVIS ont fait connaître le véritable acétate du triphényl-carbinol (C₆H₅)₃—C(O—CO—CH₃), qu'ils ont obtenu par la réaction du triphényl-méthane mono chloré (C₆H₅)₃—CCl sur l'acétate d'argent, loin de toute eau. C'est un solide cristallin, se fondant fixe à 87°-88°. Ces auteurs ont de plus constaté que l'acide HCl transforme le triphényl-carbinol, en présence de l'acide acétique, en son chlorure (C₆H₅)₃—CCl et que celui-ci résulte encore de l'action du chlorure d'acétyle sur l'éther éthylique (C₆H₅)₃—C(OC₂H₅), réaction d'ALLEN et KÖLLIKER.

¹⁾ Berichte, t. VII, p. 1207 (année 1874).

²⁾ Liebigs Annalen der Chemie, t. CCXXVII, p. 116.

³⁾ Monatshefte für Chemie, t. XXII, p. 612.

qui, absorbé en partie par la potasse caustique, a grossi le chiffre du carbone pour le rapprocher de ce qu'il est dans l'acétate. On remarquera encore que, contrairement à ce qui arrive généralement, les chiffres pour l'hydrogène sont, sauf le dernier, trop faibles pour cet éther, mais sont acceptables pour le chlorure.

Le poids moléculaire de l'acétate est 302, celui du chlorure est seulement 278.5. C'est en réalité le composé qu'ils ont eu en mains, renfermant une petite quantité d'un autre dérivé du $(C_6H_5)_3-CH$. Le $(C_6H_5)_3.CCl$ pur fond à 111° .

Si je rapporte ces détails, ce n'est pas pour critiquer le travail de MM. ALLEN et KÖLLIKER, qui est, en somme, bien fait, mais pour montrer la difficulté qu'il y a parfois à obtenir des corps vraiment purs et l'insuffisance d'analyses quantitatives pour constater en certains cas l'individualité réelle des corps composés.

Une détermination du poids moléculaire de la combinaison analysée par ces chimistes allemands aurait suffi pour redresser leurs appréciations.

Il existe une série d'alcools mono-atomiques, de divers genres, se rattachant à l'alcool propylique $H_3C-(CH_2)-CH_2-(OH)$ et correspondant à la série dont j'ai parlé plus haut, qui se rattache à l'alcool éthylique. L'intérêt qu'elle présente, c'est que, dans les divers termes qui la constituent, le composant alcool, $-(CH_2)OH$, $\begin{array}{c} | \\ CH(OH) \end{array}$ ou $-\begin{array}{c} | \\ C(OH) \end{array}$, est séparé du fragment $-CH_3$ et de ses dérivés de méthylation, H_3C-CH_2 , $\begin{array}{c} H_3C \\ | \\ H_3C \end{array} > CH$ et $(CH_3)_3.C-$, par un groupement intercalaire $>CH_2$.

On pourrait croire que l'écartement de ces deux fragments dans la molécule pourrait déterminer une modification dans la manière d'agir du composant alcool vis-à-vis de CH_3-COCl . On est autorisé à dire que cette supposition n'est pas fondée.

Voici les divers termes de cette série dérivée de l'alcool en C_3 :

Premier groupe: $-\text{CH}_3$ intact.

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{OH})$	Eb.	97°	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} + 2^\circ$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	Eb.	99°	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})-(\text{CH}_3)_2$	Eb.	$102^\circ-103^\circ$	

Deuxième groupe: $-\text{H}_3\text{C}$ mono-méthylé $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-$

$(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{OH})$	Eb.	116°	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} + 2^\circ$
$(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	Eb.	118°	
$(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})-(\text{CH}_3)_2$	Eb.	122°	

Troisième groupe: $\text{H}_3\text{C}-$ bi-méthylé $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{CH}-$

$\left(\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{CH} \right) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2(\text{OH})$	Eb.	130°	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \pm 0$
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	Eb.	$130^\circ-131^{(1)}$	
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})-(\text{CH}_3)_2$	Eb.	vers 13°	

Quatrième groupe: $-\text{H}_3\text{C}$ -tri-méthylé $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{C}-$

$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2(\text{OH})$	Eb.	143° ²⁾
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$		à faire.
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH}) - (\text{CH}_3)_2$		à faire) ³⁾

1) Eb. 132° ; de l'aldéhyde isovalérique sur CH_3 . Mg. Br.

2) M. DELACRE, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), 1906 (janvier), p. 20.

3) J'ai indiqué à côté de ces alcools leurs points d'ébullition; on remarquera que dans cette série la méthylation exerce sur la volatilité une influence autre que celle constatée dans la série qui se rattache à l'éthanol.

Les corps du premier, du deuxième et du troisième groupe, soumis à l'action du chlorure d'acétyle, se sont comportés ainsi qu'il a été indiqué, fournissant des éthers acétiques, alors qu'ils sont primaires ou secondaires, des éthers chlorhydriques, alors qu'ils sont tertiaires.

L'acétate de l'éthyl-carbinol tri-méthylé $[(H_3C)_3C-CH_2]-CH_2(OH)$ existe, mais il a été obtenu par la réaction de son éther bromhydrique sur l'acétate potassique.

Je tiens à faire remarquer que la présence d'un autre alcool, même en quantité considérable, vis-à-vis d'un alcool tertiaire ne modifie pas, dans la nature de son résultat, l'action du chlorure acétique sur celui-ci. Voici le détail de deux opérations de ce genre, qui paraîtront certainement très concluantes:

a) Alcool primaire et alcool tertiaire isomères:

Huit grammes d'alcool isobutylique $(H_3C)_2-CH-CH_2(OH)$ ont été mélangés à 8 grammes de tri-méthyl-carbinol $(H_3C)_3-C(OH)$, soit $\frac{1}{10}$ de molécule de chacun. On a fait tomber ce mélange, goutte à goutte, dans 20 grammes de chlorure d'acétyle — quantité qui représente un léger excès — renfermés dans un petit ballon bien refroidi. Il se dégage du gaz HCl.

Après un jour, le liquide a été versé dans de l'eau. La couche surnageante, directement recueillie, pèse 23 grammes. Il en faudrait 22.5 gr. pour le mélange équimoléculaire de chlorure et d'acétate correspondant à 16 grammes du mélange des alcools. A ce liquide, on a ajouté quelques fragments de K_2CO_3 fondu, et il a été soumis, après dessiccation, à la distillation. Du liquide a commencé à passer vers 50° ; la portion qui a passé jusqu'à 55° pesait 7 grammes. De 55° à 110° , on a recueilli 2 grammes; de 110° à $117^\circ-118^\circ$, on a recueilli 12 grammes de liquide. Donc au total 21 grammes.

L'acétate d'isobutyle $(CH_3)_2-CH-CH_2(O-CO-CH_3)$ bout à $116^\circ-117^\circ$. Il devrait s'en former 12.54 gr.

Le chlorure de butyle tertiaire $(\text{HC}_3)_3\text{—CCl}$ bout à $52^\circ\text{—}53^\circ$. Il devrait s'en former 10 grammes.

b) Alcool secondaire et alcool tertiaire isomères. Il s'agit de l'alcool pinacolique de FRIEDEL $(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C—CH(OH)—CH}_3$ et du di-méthyl-isopropyl-carbinol $(\text{CH}_3)_2\text{CH—C(OH)—(CH}_3)_2$. (Poids moléculaire: 102.)

On a pris 10 grammes de chacun de ces alcools, soit $\frac{1}{10}$ de molécule. Leur mélange a été introduit goutte à goutte dans 20 grammes de chlorure d'acétyle. Il n'en faudrait théoriquement que 16 pour $\frac{2}{10}$ de molécule.

Le mélange s'échauffe et il se dégage de l'acide chlorhydrique; on l'a chauffé enfin pendant environ un quart d'heure dans de l'eau tiède, puis on l'a versé dans de l'eau froide pour faire disparaître l'acide acétique. La couche surnageante, lavée et desséchée sur du chlorure de calcium, pesait 25 grammes. Pour du chlorure seul, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$, il en aurait fallu 24 grammes; pour de l'acétate seul, il en aurait fallu 28.8 grammes, et pour un mélange équimoléculaire des deux éthers, il en aurait fallu 26.4 grammes.

Il faut remarquer que l'acétate pinacolique $(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C—CH(C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{)—CH}_3$ bout à 143° sous la pression ordinaire, et l'éther chlorhydrique du di-méthyl-isopropyl-carbinol $(\text{H}_3\text{C})_2\text{—CH—CCl—(CH}_3)_2$, à $111^\circ\text{—}112^\circ$. La distillation de la masse liquide obtenue a démontré qu'elle était formée du mélange de ces deux éthers. Après quelques rectifications à l'appareil à colonnes, on a obtenu 9 grammes d'un éther chlorhydrique bouillant au-dessous de 116° , principalement à 112° ; 2 grammes de liquide passant de 116° à 135° et 13 grammes passant au delà et constitués par de l'acétate pinacolique. Les quantités théoriques de chlorure et d'acétate formés qu'il aurait fallu recueillir, dans une expérience où la rectification eût atteint la perfection théorique, sont respectivement 12 grammes et 14.4 grammes.

Je suis autorisé à conclure de ces expériences que chacun de ces alcools a réagi dans chacune d'elles comme s'il était seul.

Une expérience qui eût été en apparence plus facile à

réaliser et plus concluante est celle de l'action du chlorure d'acétyle sur un mélange équimoléculaire du penta-méthyl-éthanol de BUTLEROW et de l'un ou l'autre alcool primaire ou secondaire en $C_7 : C_7H_{15}(OH)$.

Le chlorure $(CH_3)_5-C_2Cl$ est solide et fond vers 130° . Il paraît facile au premier abord de le recueillir intégralement. Je n'ai pas tenté cette expérience, parce que le BUTLEROW $(CH_3)_5-C_2Cl$, possédant une tension de vapeur très considérable, m'a paru n'être pas susceptible d'être séparé par la distillation de l'acétate en C_7 formé simultanément. Je n'aperçois pas non plus quel dissolvant serait susceptible de séparer ces deux éthers l'un de l'autre ¹⁾.

Pour terminer cette revue, j'aurais à examiner deux catégories d'autres alcools:

a) Les alcools primaires, secondaires et tertiaires non saturés, et j'entends par là des alcools renfermant dans leur molécule les groupements caractéristiques $H_2C(OH)$, $HC(OH)$ et $-C(OH)$ en même temps que les systèmes bi-carbonés à soudure éthylénique $C=C$, ou acétylénique $C\equiv C$, car dans le groupe aliphatique, il n'existe pas de véritables alcools non saturés renfermant les systèmes $=CH(OH)$ ou $=C(OH)$ ²⁾.

¹⁾ Voici toutefois une expérience de ce genre qui a été réalisée récemment:

6 grammes de l'hydrate du penta-méthyl-éthanol ont été mélangés à 3.5 grammes d'alcool éthylique. Sur le mélange dûment refroidi, on a fait tomber petit à petit 12 grammes de chlorure d'acétyle. Ces quantités représentent environ $\frac{1}{40}$ des quantités moléculaires théoriquement correspondantes.

A l'origine, il se dégage faiblement du gaz acide HCl et toute la masse se liquéfie; le dégagement devient plus sensible à la fin, et il se précipite du chlorure tertiaire. Le tout a été versé dans de l'eau. De l'éther acétique aisément reconnaissable à son odeur, imprègne le chlorure solide formé $(CH_3)_5-C_2Cl$ qui surnage. Essoré et soigneusement desséché, celui-ci pesait 6 grammes. Il en aurait fallu théoriquement 6.5 grammes. (Juin 1906)

²⁾ Le vrai composant alcool tertiaire non saturé $=C(OH)$ existe dans les phénols, au groupe aromatique. Je m'en occuperai ultérieurement.

On sait déjà que les alcools primaires non saturés, tels que l'alcool allylique $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{OH})$ et l'alcool propargylique $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2(\text{OH})$ se transforment en leurs acétates par le chlorure d'acétyle.

Le diallyl-carbinol d'ALEX. SAYTZEFF ¹⁾ $(\text{C}_3\text{H}_5)_2-\text{CH}(\text{OH})$ est un type d'alcool secondaire de cette sorte. Il forme un acétate bouillant à $167^\circ-169^\circ$, mais cet éther a été obtenu par l'action de l'anhydride acétique sur l'alcool.

Je ne connais pas en ce moment d'alcool tertiaire $-\text{C}(\text{OH})$ non saturé de ce genre;

b) Les alcools secondaires et tertiaires cycliques, tels que le cyclohexanol $\text{H}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 & - \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH}(\text{OH})$ et ses dérivés alkylés, $\text{H}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, etc. Je m'en occuperai dans une communication supplémentaire.

La première mention qui a été faite de l'action spéciale du chlorure d'acétyle sur les alcools tertiaires remonte à 1867 Dans son grand mémoire Sur les dérivés du triméthyl-carbinol ²⁾, qu'il avait mis au jour peu auparavant, BUTLEROW constate qu'avec ce réactif, son alcool fournit le chlorure $(\text{CH}_3)_3-\text{CCl}$.

Ce fait, d'une si grande portée, n'a pas obtenu de la part des chimistes le degré d'attention qu'il méritait. Je ne vois pas, en effet, cette réaction si caractéristique des alcools tertiaires relevée dans les grands ouvrages spéciaux, consacrés à exposer les méthodes des transformations fonctionnelles dans les composés carbonés. Je l'ai cherchée en vain dans le grand ouvrage de LASSAR-COHN ³⁾, dans ceux de

¹⁾ Liebig's Annalen der Chemie, t. CLXXXV, p. 129.

²⁾ Liebig's Annalen der Chemie, t. CXLIV, p. 7.

³⁾ Arbeits-Methoden für organisch-chemische Laboratorien 1901—1902—1903).

HANS MEYER ¹⁾ et dans le traité déjà plus ancien d'ALEXEYEFF. ²⁾

A mon sens, on ne peut citer pour caractériser les alcools tertiaires du groupe aliphatique, à fonction simple, un réactif d'un emploi plus avantageux que le chlorure acétique, par la facilité, la rapidité et la sûreté de ses indications.

Dans ma note de décembre 1905 ³⁾, je me suis occupé aussi des relations des divers genres d'alcools mono-atomiques avec les hydracides halogénés et notamment avec l'acide chlorhydrique.

J'ai constaté la différence d'aptitude à l'éthérification des diverses sortes d'alcools par l'acide chlorhydrique, sous ses différentes formes.

L'acide HCl aq fumant ⁴⁾ ordinaire peut servir aussi de réactif différentiel pour les alcools tertiaires par rapport à leurs isomères. Je profite de l'occasion que m'offre la présente communication pour revenir, d'une manière plus explicite, sur cet objet, en faisant remarquer toutefois que mon intention n'est nullement de traiter ici la question plus générale de la marche de l'éthérification chlorhydrique.

Les alcools tertiaires se dissolvent en général, sauf ceux à poids moléculaire élevé, dans l'acide chlorhydrique fumant, mais bientôt après, la liqueur se trouble et il se rassemble à la partie supérieure du liquide une couche surnageante, mobile, incolore, d'un volume égal environ à celui de l'alcool employé. Sont dans ce cas la plupart des alcools tertiaires dont il a été question précédemment.

J'ajoute même que ceux de ces alcools qui ont un poids

¹⁾ Analyse und Konstitutions-Ermittelung organischer Verbindungen (1903).

²⁾ Méthodes de transformation des combinaisons organiques (Paris 1891).

³⁾ Observations au sujet de la fonction „alcool” pp. 537—554. Voir Ce Recueil t. XXV, p. 138.

⁴⁾ D'une densité 1.19, renfermant environ 39 °. de gaz HCl.

moléculaire faible, tels que les alcools en C_4 et en C_5 , ont à peine le temps d'entrer en dissolution ¹⁾. Les éthers haloïdes tertiaires $\leq C-Cl$ formés dans ces conditions sont purs; un simple lavage à l'eau les débarrasse de toute trace d'acide chlorhydrique.

Les choses se passent tout autrement avec les alcools primaires et secondaires.

Les alcools primaires les moins carbonés, méthylique, éthylique et propylique, les alcools secondaires les moins carbonés, l'alcool isopropylique ainsi que le méthyl-éthyl-carbinol $\frac{CH_3}{C_2H_5} > CH(OH)$ en C_4 , se dissolvent aussi dans l'acide chlorhydrique fumant et y restent dissous.

L'alcool isobutylique et sans doute l'alcool butylique normal — se dissolvent aussi dans l'acide HCl fumant; mais à la longue, ils s'en séparent et viennent constituer une couche surnageante, plus épaisse et moins mobile que l'alcool lui-même. C'est, non pas l'éther chlorhydrique, mais l'alcool lui-même chargé d'acide chlorhydrique, comme le constate l'analyse.

La séparation est plus facile et s'effectue plus rapidement pour les alcools primaires et secondaires en C_5 et en C_6 .

L'alcool pinacolique de Friedel $(CH_3)_3-C-CH(OH)-CH_3$ et le di-méthyl-isopropyl-carbinol $(CH_3)_2-C-(OH)-CH-(CH_3)_2$, son isomère tertiaire, sont intéressants à comparer sous ce rapport. L'acide HCl aq fumant les différencie tout autant que le chlorure d'acétyle. L'alcool pinacolique, alcool secondaire, se dissout d'abord dans HCl aq, mais s'en sépare sous forme d'un liquide épais, moins mobile que lui-même, alors que l'alcool tertiaire $(H_3C)_2-C(OH)-CH-(CH_3)_2$ ne tarde pas à se séparer de sa solution en la troublant. Une légère caléfaction le fait apparaître

¹⁾ C'est à partir de 1902-1903 que je me suis occupé spécialement des alcools tertiaires et à leur occasion de leurs isomères, primaires et secondaires.

rapidement, sous forme d'une couche surnageante incolore, mobile, d'un volume sensiblement égal à celui de l'alcool primitif. C'est l'éther chlorhydrique $(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{CCl}-(\text{CH}_3)_2$ (éb 111°) mélangé de quelque peu d'hydrocarbure non saturé $(\text{CH}_3)_3-\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_3)_2$, Eb. 72°-73°.

Le penta-méthyl-éthanol $(\text{H}_3\text{C})_3-\text{C}-\text{C}(\text{OH})-(\text{CH}_3)_2$ n'est pas moins intéressant à examiner sous ce rapport. L'hydrate $[(\text{H}_3\text{C})_5-\text{C}_2(\text{OH})]_2\text{H}_2\text{O}$ se fond d'abord au contact de la solution chlorhydrique, et sans tarder, il se transforme de plus en plus en une masse grenue de chlorure $(\text{H}_3\text{C})_5-\text{C}_2\text{Cl}$. Celui-ci fond un peu au delà de 130°, alors que l'hydrate lui-même se fondait vers 80°¹⁾.

L'éther chlorhydrique du penta-méthyl-éthanol a été fait, il y a une bonne trentaine d'années, par BUTLEROW, l'auteur de ce corps remarquable, par l'action de PCl_5 sur son hydrate²⁾. Ce fait montre bien qu'à cette époque on ne connaissait ou du moins on n'appréciait pas à sa juste valeur l'acide HCl comme agent d'éthérification des alcools tertiaires.

Dans ma note sur le pentaméthyl-éthanol qui paraîtra dans le numéro du Bulletin pour le mois de juin prochain, je m'occuperai de l'action des hydracides halogénés HCl , HBr , HI sur cet alcool en présence de l'alcool éthylique³⁾.

En C_7 , C_8 et C_9 , la solubilité des alcools primaires et secondaires dans l'acide chlorhydrique fumant a disparu de plus en plus à mesure qu'ils sont plus carbonés. Agités avec cette liqueur acide, ils absorbent cependant de l'acide

¹⁾ Ces chlorures d'alcools tertiaires $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{Cl} \\ | \end{array}$ sont remarquables par

leurs aptitudes réactionnelles; déjà à froid, ils précipitent la solution aqueuse du nitrate argentique.

Je persiste à proposer les alcools tertiaires pour établir le parallèle entre la fonction alcool et la fonction alcalicaustique; entre la fonction éther-sel et la fonction sel haloïde à métal alcalin.

²⁾ Liebig's Annalen der Chemie, t. CLXXVII, p. 183 (année 1875).

³⁾ Voir la note suivante.

HCl, qui augmente leur consistance et diminue leur liquidité, en les laissant toutefois surnager.

Le lactate d'éthyle $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$, composé alcool secondaire, se dissout aussi dans HCl fumant avec un notable échauffement. Lors de la formation d'un mélange renfermant 6 centimètres cubes de chacun de ces deux corps, le thermomètre s'est élevé de 19° à 32° . Il ne se précipite rien de cette solution.

Le lactate de propyle se comporte de la même manière.

En somme, tandis que les alcools primaires et secondaires, même chargés de HCl, ne sont éthérifiés que par une caléfaction plus ou moins élevée et prolongée, les alcools tertiaires sont déjà éthérifiés par l'acide HCl fumant à froid et, rapidement toujours, par une légère caléfaction. Cette réaction constitue par conséquent une vraie méthode de préparation des éthers chlorhydriques des alcools tertiaires mono-atomiques à fonction simple.

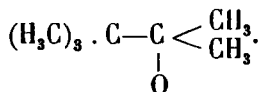
En terminant, je tiens à constater, pour l'en remercier, toute la part qu'a prise mon assistant, M. AUG. DE Wael, dans la réalisation des diverses expériences relatées dans cette note.

**Nouvelles synthèses du penta-méthyl-éthanol et de
l'hexa-méthyl-éthane ¹⁾,**

PAR M. LOUIS HENRY.

Cette note sert de complément à celle que j'ai déjà publiée sur le même objet ²⁾.

A. — SYNTHÈSES DU PENTA-MÉTHYL-ÉTHANOL



1° A l'aide de la pinacoline $(H_3C)_3 - C - CO - CH_3$.
— 10 grammes de pinacoline, soit $\frac{1}{10}$ de molécule, ont été consacrés à réaliser cette réaction.

3 grammes de magnésium ont été transformés en bromométhylure $H_3C - Mg - Br$, au sein de l'éther.

L'addition de la pinacoline en solution étherée à ce liquide n'y détermine d'abord qu'une réaction très faible et dégage peu de chaleur. Après l'introduction des $\frac{2}{3}$, environ de la solution pinacolique, il se forme un abondant dépôt cristallin et l'éther entre en ébullition. On refroidit autant qu'il est nécessaire, et l'on continue l'introduction de la solution pinacolique par portions successives jusqu'à épuisement. La masse est abandonnée à elle-même, à la

¹⁾ Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 6, pp. 352-363, 1906.

²⁾ Voir page 84.

température ordinaire, pendant une demi journée. L'opération s'achève selon le mode habituel.

Rien de spécial ni de différent de ce qui se passe avec les acétones dans des synthèses de ce genre n'a été remarqué au cours de la réaction ni dans l'extraction du composé qu'elle devait fournir.

On a obtenu ainsi 12 grammes de produit sec, alors que, selon la théorie, il en aurait fallu 12.5. On peut donc regarder le rendement comme intégral.

Cette réaction ne me paraît laisser aucun doute, s'il était possible d'en conserver encore:

a) Sur la nature acétonique de la pinacolone. Celle-ci est bien, comme on l'admet généralement et depuis longtemps, l'acétone bi-méthyllique tri-méthylée 1-1-1, $(\text{H}_3\text{C})_3 \cdot \text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3$;

b) Sur l'homogénéité structurale, l'unité et l'identité fonctionnelle de ce composé dans toute sa masse.

Si l'on m'objectait que l'isomère de la pinacolone acétonique, l'oxyde de tétra-méthyl-éthylène $(\text{H}_3\text{C})_2 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{C}(\text{CH}_3)_2$ doit, soumis à l'action du méthyl-

bromure de magnésium $\text{H}_3\text{C} - \text{Mg} - \text{Br}$, fournir aussi du penta-méthyl-éthanol $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{C} - \text{C} - (\text{OH}) - (\text{CH}_3)_2$, je rappellerais, invoquant le mémoire de M. GRIGNARD ¹⁾ sur l'oxyde d'éthylène, qu'un anhydride proprement dit de glycol se comporte tout autrement avec un composé halo-magnésien qu'une aldéhyde ou une acétone isomères.

Quoi qu'il en soit, je regrette de ne pouvoir pas, dès à présent, indiquer comment se passe la réaction du méthylbromure de magnésium avec l'oxyde de tétraméthyl-éthylène; je me propose bien de la réaliser, mais, jusqu'ici, je n'ai

¹⁾ Comptes rendus, t. CXXXVII, p. 1260, année 1903.

pas eu en ma possession ce remarquable oxyde, qui est encore, comme on le sait, malaisé à obtenir. ¹⁾

On remarquera que la formation des alcools tertiaires par la réaction du méthyl-bromure de magnésium sur l'acétone et ses dérivés de méthylation suit, quant à la volatilité des produits formés, une marche régulière.

$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$	Eb. 56°	$\rangle + 26^\circ$
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OH})-(\text{CH}_3)_2$	Eb. 82°	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	Eb. 78°	$\rangle + 24^\circ$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})-(\text{CH}_3)_2$	Eb. 102°	
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	Eb. 92°	$\rangle + 24^\circ$
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{C}(\text{OH})-(\text{CH}_3)_2$	Eb. 116°	
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$	Eb. 106°	$\rangle + 24^\circ$
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{C}(\text{OH})-(\text{CH}_3)_2$	Eb. 130°	

2° A l'aide de l'acétone bi-méthylique $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$. Réaction de celle-ci sur le pseudo-butyl-chlorure de magnésium $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Cl}$ ²⁾.

La réaction du magnésium sur le chlorure de butyle tertiaire — $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{CCl}$, éb 52° — est plus lente et beaucoup moins vive que sur le bromure correspondant. Il se forme un volumineux précipité blanc.

¹⁾ L'oxyde d'éthylène tétraméthylé $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}(\text{CH}_3)_2$ ne peut s'obtenir, comme on le sait, qu'à l'aide de la monochlorhydrine pinaconique $(\text{H}_3\text{C})_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-(\text{CH}_3)_2$. J'avais espéré obtenir commodément ce

corps par la réaction de $\text{H}_3\text{C}-\text{Mg}-\text{Br}$ sur $(\text{CH}_3)_2-\text{CCl}-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Mais l'expérience n'a pas répondu à mon attente. Je n'ai pas le droit de me plaindre de cet insuccès, puisque, dans ces conditions, il se fait si avantageusement le penta-méthyl-éthanol.

²⁾ La réaction de l'acétone sur le butyl-iodure tertiaire de magnésium n'a donné à M. GRIGNARD qu'un résultat insignifiant.

Après deux jours, l'acétone a été introduite dans la solution étherée du composé magnésien. La réaction est assez vive à l'origine.

On a suivi le traitement habituel. Après l'expulsion des trois quarts de l'éther, la masse a été abandonnée à elle-même; après quelque temps, elle a cristallisé spontanément.

Comme la plupart des synthèses réalisées avec les éthers haloïdes des alcools tertiaires, notamment celles où intervient le magnésium, celle-ci n'est que d'un rendement peu avantageux. Son intérêt réside dans le fait que l'on voit s'y réunir les deux groupements poly-carbonés $(\text{H}_3\text{C})_3-\text{C}-$ et $(\text{H}_3\text{C})_2-\text{C} <$ dont est formée, avec $-\text{OH}$, la molécule du penta-méthyl-éthanol ¹⁾.

Le bromoisobutyrate d'éthyle $(\text{H}_3\text{C})_2-\text{CBr}-\text{CO}-(\text{OC}_2\text{H}_5)$ est aujourd'hui un produit commercial. J'avais pensé qu'il pourrait servir plus avantageusement encore que son correspondant chloré $(\text{H}_3\text{C})_2-\text{CCl}-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$, pour obtenir le penta-méthyl-éthanol. L'expérience n'a pas confirmé cette prévision. La réaction s'établit dans un autre sens. J'y reviendrai plus tard, mais je constate, dès à présent, cet insuccès, parce qu'il prouve une fois de plus que l'on n'est pas toujours autorisé à conclure de la manière d'agir d'un éther haloïde, à celle de ses congénères, même les plus immédiats.

Quoi qu'il en soit, on possède, dès maintenant, deux méthodes excellentes pour obtenir le penta-méthyl-éthanol. Si j'insiste sur ce fait, c'est qu'à mon sens, cet alcool tertiaire, d'une composition très simple au fond,

¹⁾ La réaction de l'acétone bi-méthyllique, $\text{OC} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ a été réalisée ainsi sur les dérivés magnésiens du bromure de méthyle $\text{H}_3\text{C}-\text{Br}$ et de ses trois dérivés de méthylation $\text{CH}_3-\text{CH}_2.\text{Br}$, $(\text{CH}_3)_2-\text{CH}.\text{Br}$, $(\text{H}_3\text{C})_3-\text{CBr}$. Elle aboutit en fin de compte à l'addition du complexe $(\text{HO})\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ à $-\text{CH}_3$ et à ses trois dérivés méthylés $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2$, $\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{smallmatrix} > \text{CH}$, $\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{smallmatrix} > \text{C} > \text{C}$. Les relations de volatilité du bro-

$(\text{H}_3\text{C})_5 \cdot \text{C}_2(\text{OH})$, est de nature à rendre de réels services dans l'exposé des principes fondamentaux de la chimie des alcools.

Le penta-méthyl-éthanol $(\text{H}_3\text{C})_5-\text{C}_2(\text{OH})$ est en bien des points, physiquement et chimiquement, parfaitement analogue à la potasse caustique $\text{K}-\text{OH}$, et ses éthers haloïdes $-\text{C}_2 \cdot \text{Cl}$, $-\text{C}_2 \cdot \text{Br}$, $-\text{C}_2 \cdot \text{I}$ peuvent se placer naturellement à côté des sels haloïdes du sodium et du potassium. Ces composés permettent de réaliser, au cours d'une leçon et de la manière la plus aisée un bon nombre d'expériences fort instructives.

mure d'alcool $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{Br}$ avec l'alcool tertiaire bi-méthylé formé sont intéressantes à constater dans leur régularité:

$\text{H}_3\text{C}-\text{Br}$	Eb.	+ 5°	} + 77°
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}<\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_3}$	Eb.	+ 82°	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br}$	Eb.	39°	} 63°
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}<\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_3}$	Eb.	102°	
$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{CH Br}$	Eb.	59°	} 57°-58°
$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{CH}-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}<\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_3}$	Eb.	116°-117°	
$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{C Br}$	Eb.	72°	} 58°
$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{C}-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}<\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_3}$	Eb.	130°	

La réaction devient de moins en moins rémunératrice, à mesure que l'éther haloïde $\text{H}_3\text{C}-\text{Br}$ a subi une méthylation plus complète.

B. — SYNTHÈSE DE L'HEXA-MÉTHYL-ÉTHANE $(H_3C)_6-C_2$. ¹⁾

Elle consiste dans la réaction de la bromhydrine du penta-méthyl-éthanol $(H_3C)_5-C_2-Br$ sur le méthyl-bromure de magnésium, $CH_3-Mg-Br$, dans l'éther.

On a consacré 16 grammes de bromhydrine à cette opération. On en laisse tomber la solution étherée dans la solution du composé magnésien.

La réaction s'accuse par un dégagement de chaleur assez faible. Après quelque temps, la solution étherée se partage en deux couches. On continue et l'on achève l'opération selon la méthode habituelle.

Contrairement à mon attente, le rendement n'a été que médiocrement satisfaisant. Il aurait fallu obtenir 9 grammes, 4 d'hydrocarbure $(CH_3)_6C_2$; on n'en a recueilli que 3.

La bromhydrine du penta-méthyl-éthanol $(CH_3)_5.C_2Br$ n'a pas été faite par BUTLEROW, l'auteur de cet intéressant alcool tertiaire.

¹⁾ L'hexa méthyl-éthane n'est pas renseigné dans le Traité de chimie organique de BEILSTEIN (3e édition) ni dans son Supplément. J'étais donc en droit de croire que ce corps n'avait pas encore été appelé à l'existence. Or un chimiste russe, M. W. TISTCHENKO, vient de me faire savoir que ce composé a été obtenu en 1880, dans le laboratoire de BUTLEROW, et qu'il est renseigné dans le Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XXXV (1881), p. 169. Voici tout ce que l'on trouve dans ce Bulletin à ce sujet:

„Société chimique russe. — Séance du 1er-12 mai 1880. Correspondance de M. A. KRAKAU.

.

„M. Lwow présente à la Société des cristaux d'un nouvel hydrocarbure saturé obtenu, d'après ses indications, par M. CHRAPOWICKI, en faisant agir le sodium métallique sur une solution étherée d'iodure de butyle tertiaire. Cet hydrocarbure se sublime rapidement, il fond à 96°-97° et bout à 105°-106°. Il constitue, selon l'opinion de M. Lwow, l'hexa-méthyl-éthane $C_2(CH_3)_6$, l'un des isomères de l'octane.”

Je crois inutile de rien ajouter.

(15 juin 1906.)

Elle a été obtenue cette fois par la réaction du gaz acide bromhydrique sur la solution de l'hydrate du penta-méthyl-éthanol dans de l'alcool à 94 %.

Le produit se précipite, au fur et à mesure de sa formation, sous forme d'une poudre blanche, fort dense. Rien ne reste dissous dans l'alcool, car l'addition de l'eau à celui-ci, après filtration, ne détermine aucune précipitation nouvelle.

Le rendement de l'opération est intégral et je pourrais même dire quantitatif. 20 grammes d'hydrate $\text{H}_2\text{O} + [(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2]$ ont fourni environ 30 grammes de produit

simplement desséché par compression entre papier buvard. Il en fallait 28.06 gr.

Cette bromhydrine constitue un corps solide blanc, qui prend, conservé dans les conditions ordinaires, une teinte légèrement jaunâtre. Il exhale une odeur camphrée.

Insoluble ou très peu soluble dans l'alcool, même à chaud, il se dissout aisément dans l'éther, mais il cristallise mal par évaporation spontanée de cette solution.

Comme le chlorure correspondant, il se volatilise en tube ouvert, sans fusion préalable. En tube capillaire scellé, il fond vers 143°, avec une légère apparence de décomposition.

On y a trouvé 44.84 % de brome; la formule en demande 44.69.

L'iodhydrine du penta-méthyl-éthanol $(\text{H}_3\text{C})_5-\text{C}_2-\text{I}$ avait déjà été préparée par BUTLEROW dans les mêmes conditions ¹⁾. On doit s'étonner que pour obtenir la chlorhydrine il ait employé un agent aussi extraordinaire, dans le cas présent, que le pentachlorure de phosphore.

J'ai constaté que le gaz acide chlorhydrique, amené dans la solution alcoolique de l'hydrate du penta-méthyl-éthanol, détermine la précipitation immédiate de la presque totalité

¹⁾ Liebig's Annalen der Chemie, t. CLXXVII, p. 184, année 1875.

du chlorure $(\text{CH}_3)_5\text{—C}_2\text{Cl}$ formé. L'addition de l'eau à l'alcool filtré ne détermine que la séparation d'une quantité fort faible de l'éther chlorhydrique formé. Le rendement de cette opération est intégral.

La réaction des hydracides halogénés sur la solution alcoolique du penta-méthyl-éthanol rappelle en tous points celle des mêmes acides: HCl , HBr , HI , sur la solution de la potasse caustique KOH dans l'alcool. Cette précipitation instantanée et complète d'un éther haloïde au sein de l'alcool éthylique met parfaitement en évidence la différence d'aptitude réactionnelle d'un alcool tertiaire et d'un alcool primaire vis-à-vis des hydracides halogénés.

J'ajouterai que, bien qu'insolubles dans l'eau, les éthers chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique du penta-méthyl-éthanol précipitent immédiatement l'argent, à l'état de sel haloïde, de la solution aqueuse de son nitrate.

A l'occasion des deux dérivés de l'éthane, auxquels est consacrée cette note, j'insisterai sur l'analogie parfaite qui existe, au point de vue physique, entre l'hexaméthyl-éthane $(\text{H}_3\text{C})_6\text{—C}_2$ et l'éthane perchloré Cl_6C_2 .

Ces deux corps sont solides, exhalent une odeur camphrée, ont, dès la température ordinaire, une tension de vapeur considérable, se volatilisent sous la pression ordinaire sans se fondre, et ne se liquéfient qu'en tube fermé, à la faveur d'une pression renforcée.

Sous ces divers rapports et vis-à-vis de $\geq \text{C—C} \leq$, —CH_3 , et Cl se montrent vraiment équivalents, sauf au point de vue de l'intensité de la volatilité et de la fusibilité des combinaisons respectives qu'ils déterminent.

Cl—Cl	Gaz.	Eb.	—33°	Fus.	—102°
$\text{H}_3\text{C—CH}_3$	Gaz.	Eb. vers	—90°	Fus.	—171° ¹⁾
$\text{C}_2 \cdot \text{Cl}_6$	Solide.	Fus.	187°	Eb.	185°
$\text{C}_2 \cdot (\text{CH}_3)_6$	Solide.	Fus.	$103^\circ\text{—}104^\circ$	Eb.	$106^\circ\text{—}107^\circ$

¹⁾ LADENBURG et KRÜGEL.

L'éthane perchloré et l'éthane hexa-méthylé sont les termes extrêmes d'une série de dérivés chlorométhylés en C_2 , dont l'ensemble constitue un groupe fort naturel, où chaque terme reproduit le type physique des deux simples correspondants.

La série de ces mixtes n'est pas complète en ce moment. Voici ceux que l'on connaît avec l'indication de ceux qu'il reste à trouver:

a) Dérivés penta-chlorés et mono-méthylés. Un seul possible: $Cl_3C-CCl_2 \cdot CH_3$, inconnu.

b) Dérivés tétra-chlorés et bi-méthylés. Deux possibles:

1°. Un symétrique $\begin{matrix} Cl_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > C-C < \begin{matrix} Cl_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ inconnu;

2°. Un dissymétrique $Cl_3C-C < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ | \\ Cl \end{matrix}$ Fus. et ébullition vers 167° ¹⁾).

c) Dérivés tri-chlorés et tri-méthylés. Deux possibles:

1° $Cl_3C-C(CH_3)_3$, inconnu;

2° $\begin{matrix} Cl \\ | \\ (CH_3)_2 \end{matrix} > C-C < \begin{matrix} Cl_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ Eb. 176° ²⁾).

d) Dérivés bi-chlorés et tétra-méthylés. Deux possibles:

1° Un symétrique $\begin{matrix} Cl \\ | \\ (CH_3)_2 \end{matrix} > C-C < \begin{matrix} Cl \\ | \\ (CH_3)_2 \end{matrix}$ Fus. 160° ³⁾);

2° Un dissymétrique $(CH_3)_3C-C < \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ Cl_2 \end{matrix}$ Fus. 151° ⁴⁾

e) Dérivés mono-chlorés et penta-méthylés:

Un seul possible $(CH_3)_3C-C < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ | \\ Cl \end{matrix}$ Eb. vers 130° ⁵⁾

L'éthane perchloré C_2Cl_6 bouillant à 185° et l'éthane

1) PCl_5 sur acétone-chloroforme $Cl_3C-C < \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ OH \\ CH_3 \end{matrix}$.

2) Addition de Cl_2 à $(CH_3)_2C = CCl-CH_3$.

3) Pinacone et $POCl_3$ ou PCl_5 . — Chlore sur $(CH_3)_2CH-CH(CH_3)_2$. — Addition de Cl au tétra-méthyl-éthylène.

4) PCl_5 sur pinacolone $(H_3C)_3C-CO-CH_3$.

5) HCl et PCl_5 sur penta-méthyl-éthanol.

hexa-méthylé $C_2(CH_3)_6$, vers 106° — 107° , il y a pour chaque atome de chlore, à la place d'un groupement $-CH_3$, une élévation moyenne dans le point d'ébullition de 15° , mais cette moyenne est loin de correspondre à la réalité du fait: par l'inspection des chiffres indiqués dans cette revue, on voit que l'élévation dans le point d'ébullition — et l'on pourrait dire la même chose du point de fusion — déterminée par cette substitution dépend:

1° De la place occupée dans la molécule par l'élément chlore qui y entre;

2° De l'existence ou de l'absence de substitutions antérieures, réalisées soit dans la molécule totale, soit dans un des groupements — C qui la constituent.

En général, l'élévation dans le point d'ébullition, à la suite du remplacement de $-CH_3$ par Cl, diminue de valeur à mesure que ce remplacement constitue une substitution plus avancée.

A l'étage C_1 , les différences sont plus considérables encore, comme on peut le voir par le tableau suivant:

$(CH_3)_4 . C$	Eb. $9^\circ 5$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 42^\circ 5$
$(CH_3)_3 . CCl$	Eb. 52°	
$(CH_3)_2 . CCl_2$	Eb. $69^\circ 7$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 17^\circ 7$
$CH_3 . CCl_3$	Eb. $74^\circ 5$	
CCl_4	Eb. $76^\circ 7$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 4^\circ 8$
		$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 2^\circ 2$

Au lieu de la moyenne $16^\circ 3$, la première substitution de Cl à $-CH_3$ correspond à une élévation dans le point d'ébullition de 42° , et la quatrième de 2° seulement.

Je tiens à constater, en terminant, toute la part qui revient à mon assistant, M. AUG. DE Wael, dans ces recherches.

**Du brome comme réactif différentiel des alcools aliphatiques,
secondaires et tertiaires, isomères ¹⁾,**

PAR M. LOUIS HENRY.

On s'est occupé depuis longtemps de l'action des corps halogènes, et notamment de celle du chlore et du brome, sur les alcools aliphatiques.

On sait que l'action directe de ces éléments se porte, non sur le radical hydroxyle, —OH, alcool, mais sur l'hydrogène fixé sur le carbone, avant tout sur l'hydrogène du groupement carbo-hydroxylé C—OH quand celui-ci en renferme, comme dans l'alcool méthylique H₃C—OH, les alcools primaires H₂C—OH et les alcools secondaires $\begin{array}{c} | \\ \text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{OH} \\ | \end{array}$, et quand il n'en existe pas, comme c'est le cas dans les alcools tertiaires $\begin{array}{c} | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{OH} \\ | \end{array}$, sur l'hydrogène des groupements carbonés voisins, tels que —CH₃, >CH₂ et $\begin{array}{c} | \\ \text{---} \text{CH} \\ | \end{array}$.

La nature des produits qui résultent de cette action est suffisamment connue, et je ne m'arrêterai pas à en parler ici, ayant exclusivement pour but de signaler

¹⁾ Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n° 7, pp. 424—435, 1906.

des différences dans la manière d'agir de ces deux éléments vis-à-vis des alcools de divers genres. Leur action étant au fond la même, je ne m'occuperai dans cette note, d'une portée toute pratique, que du brome, dont l'emploi est à divers points de vue plus avantageux que celui du chlore. Son action est moins énergique et ses caractères extérieurs plus tranchés. Ajoutons à cela que son état physique en rend le maniement plus commode et plus aisé.

Il semble que l'action du brome sur les alcools s'exerce avec d'autant plus d'énergie que l'hydrogène fixé sur le carbone du composant „alcool” est plus rare. La difficulté relative avec laquelle le brome attaque l'alcool méthylique $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ et les alcools primaires $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{CH}_2(\text{OH})$ contraste en effet d'une façon bien instructive avec la virulence brutale de son action sur les alcools secondaires $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_{n'}\text{H}_{2n'+1}$.

Il en est de même, dans une certaine mesure, des alcools tertiaires $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}(\text{OH}) \\ | \end{array}$ de divers genres; les plus attaquables sont ceux qui renferment le groupement $\begin{array}{c} | \\ -\text{CH} \\ | \end{array}$ immédiatement associé au composant alcool $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{OH} \\ | \end{array}$; viennent ensuite et successivement ceux qui renferment les groupements $>\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ ¹⁾. L'action des corps halogènes sur les alcools tertiaires est au fond, à part la modification que le voisinage du composant $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{OH} \\ | \end{array}$ détermine dans les aptitudes réactionnelles des groupements hydrocarbonés auxquels il est uni, celle de ces corps sur les hydrocarbures eux-mêmes; on sait déjà que les paraffines dichotomiques renfermant le système $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} > \text{CH}- \end{array}$ sont beaucoup plus aisément attaquables dans $>\text{CH}$ que les paraffines

¹⁾ Voir plus loin les faits précis.

normales $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\ldots$ et en général celles qui ne renferment en fait de groupements hydrogénés, susceptibles de substitution, que H_2C et CH_3 .

Sous ce rapport, c'est le triméthyl-carbinol $\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{smallmatrix} > \text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3$ qui présente la plus grande force de résistance relative à l'action du brome, et il y a entre lui et ses dérivés de méthylation, $\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{smallmatrix} > \text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ et spécialement $\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{smallmatrix} > \text{C}(\text{OH})-\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, une différence notable.

Cette force de résistance s'accroît même encore davantage dans le penta-méthyl-éthanol $(\text{H}_3\text{C})_3-\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$.

J'ai soumis à l'action directe du brome des alcools secondaires et des alcools tertiaires en C_4 , en C_5 , en C_6 , en C_7 , en C_8 et en C_9 , et voici ce qui a été constaté sans exception :

a) Les alcools secondaires réagissent intensément et même d'une manière quelque peu explosive, dès la température ordinaire, sans qu'il soit nécessaire de chauffer, avec le brome, comme tel. Celui-ci s'y évanouit immédiatement, il y a un notable dégagement de chaleur, mais il ne se dégage pas de gaz bromhydrique, à l'origine. Il est absorbé par l'alcool lui-même; du gaz bromhydrique n'apparaît qu'à la suite de la réaction du brome sur la cétone, — produit immédiat de la réaction originelle $\text{HC}-\text{OH} + \text{brome}$, d'où $\text{BrC}-\text{OH}$, en réalité $\text{C}=\text{O} + \text{HBr}$ — ou sur l'éther bromhydrique peut-être, produit secondaire de la réaction de HBr sur l'alcool.

b) Les alcools tertiaires, au contraire, résistent d'abord, à froid, même au soleil, à l'action du brome; celui-ci s'y dissout en les colorant en brun. Ce n'est que sous l'action de la chaleur que la réaction s'établit et, cette fois, avec vivacité; il y a échauffement, décoloration rapide, mais aucun dégagement de gaz bromhydrique, à l'origine.

Comme on le verra plus loin, le temps peut parfois suppléer à l'élévation de la température.

On conçoit que des quantités très minimes de matières suffisent pour constater et mettre en évidence des différences réactionnelles aussi tranchées. C'est là évidemment un avantage qui n'est pas à dédaigner. Ces réactions constituent de véritables expériences de leçons.

Au milieu des cas particuliers assez nombreux qui ont été examinés, j'en citerai particulièrement quelques-uns comme offrant un intérêt spécial, sous l'un ou l'autre rapport:

1°. A l'étage C_4 , le méthyl-éthyl-carbinol $H_3C-CH(OH)-CH_2 \cdot CH_3$ et le triméthyl-carbinol $(H_3C)_2-C(OH)-CH_3$ ¹⁾.

2°. A l'étage C_5 , les alcools secondaires normaux $H_3C-CH(OH)-C_3H_7$ et $H_3C-CH_2-CH(OH)-C_2H_5$, ainsi que l'alcool secondaire dichotomique $(H_3C)_2-CH-CH(OH)-CH_3$, le méthyl-isopropyl-carbinol en comparaison avec le diméthyl-éthyl-carbinol $(H_3C)_2-C(OH)-CH_2-CH_3$, alcool tertiaire.

3°. A l'étage C_6 , l'alcool pinacolique de FRIEDEL $(H_3C)_3-C-CH(OH)-CH_3$ et le diméthyl-isopropyl-carbinol $(H_3C)_2-C(OH)-CH-(CH_3)_2$.

J'ai déjà fait connaître toute la différence que présentent ces deux alcools isomères sous l'action de l'acide chlor-

¹⁾ Dans une note fort intéressante insérée dans les Comptes rendus, tome CXIV, page 753, année 1892, et intitulée: Sur les aldéhydes et les acétones bromées résultant de l'action du brome sur les alcools de la série grasse, M. A. ETARD s'est occupé aussi de l'alcool butylique tertiaire. Voici ce qu'on y lit:

„Le triméthyl-carbinol donne lieu à une sorte d'explosion en présence du brome.

C'est là une erreur, due probablement à ce que l'échantillon de l'alcool mis en réaction laissait à désirer quant sa pureté.

En fait, le triméthyl-carbinol s'échauffe faiblement, alors qu'il se mélange avec le brome liquide; celui-ci s'y dissout en le colorant en brun. Aucune réaction ne se déclare à froid, même au soleil.

hydrique et sous l'action du chlorure d'acétyle. Avec plus de facilité encore, le brome les différencie d'une manière aussi significative. Je me propose de revenir avec détails et complètement sur cette réaction dans un travail spécial, mais je crois utile d'en faire connaître, dès à présent, quelques circonstances principales.

Le diméthyl-isopropyl-carbinol $\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{H}_3\text{C} > \text{C}(\text{OH})-\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ < \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ éb. 117° ¹⁾) dissout le brome en se colorant en brun, mais à froid, comme avec le triméthyl-carbinol $(\text{H}_3\text{C})_2-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3$ et son premier dérivé de méthylation, le diméthyl-éthyl-carbinol $(\text{H}_3\text{C})_2-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ²⁾); aucune réaction ne se déclare immédiatement, même au soleil. Il est nécessaire de chauffer.

Vers 70° environ, la décoloration commence; à 75° , elle est complète et la réaction s'établit vivement. L'addition successive du brome s'accompagne d'une décoloration instantanée. Le liquide s'échauffe notablement; à un moment donné, il se trouble. On ajoute du brome jusqu'à décoloration. A froid, le tout se prend en une masse blanche, solide. Il s'est séparé en même temps un peu d'eau, mais il ne se dégage pas de gaz bromhydrique.

J'ai rarement constaté une réaction aussi curieuse dans sa marche et son résultat final.

On devine quel est le produit formé. C'est le bibromure du tétra-méthyl-éthylène $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}-\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$, qui

¹⁾ Produit de la réaction de $(\text{H}_3\text{C})_2-\text{CH}-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ sur $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br}$ dans l'éther.

²⁾ La série de méthylation du triméthyl-carbinol, dans un de ses groupements $-\text{CH}_3$, est intéressante à rappeler:

$(\text{H}_3\text{C})_2-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3$	éb.	82°	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	20°
$-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	éb.	102°		
$-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	éb.	$117^\circ-118^\circ$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	16°
$-\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	éb.	130°		
			$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	12°

cristallise de sa solution étherée en grandes lamelles pointues, d'une blancheur parfaite.

Envisagée dans son résultat final, la réaction consiste dans l'expulsion d'une molécule d'eau par le brome, avec formation d'un bibromure au lieu de l'hydrate tétra-méthyl-éthylénique primitif.

L'alcool pinacologique $(H_3C)_3-C-CH(OH)-CH_3$ que j'ai mis en réaction était une partie de l'échantillon très pur que je tiens de l'amicale libéralité de M. DELACRE.

Ici, les choses se passent tout autrement. La réaction du brome sur l'alcool pinacologique s'établit déjà à froid, avec vivacité et énergie. J'y distinguerai deux phases:

a) Dans la première, chaque goutte de brome arrivant dans l'alcool s'y décolore instantanément et provoque une sorte de petite explosion avec craquements; quoiqu'il s'échauffe notablement, le liquide devient épais, mais il ne se dégage pas d'acide bromhydrique; la masse reste claire, en se colorant faiblement.

b) Dans la seconde phase, l'addition du brome détermine une réaction violente, il se dégage abondamment du gaz bromhydrique et il reste finalement un produit solide, blanc, imprégné d'un liquide fort piquant.

On sait avec quelle facilité le bromure pinacologique $(CH_3)_3-C-CHBr-CH_3$ passe au bromure du diméthyl-isopropyl-carbinol $(H_3C)_2CBr-CH(CH_3)_2$. Je me sens autorisé par là à regarder le corps solide qui constitue le produit principal de la réaction, alors qu'elle est terminée, comme étant aussi du bibromure de tétraméthyl-éthylène; il en possède d'ailleurs non seulement l'aspect, mais les propriétés caractéristiques. Au reste, cette étude n'est pas terminée et je me propose d'y revenir, autant qu'il le faudra, dans une communication spéciale. Je n'ai voulu en ce moment que constater une différence: on voit quelle en est l'importance.

4° A l'étage C_7 , le diméthyl-butyl-carbinol $(H_3C)_2-$

$C(OH)-CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$, alcool tertiaire, et l'isopropyl-propyl-carbinol $(CH_3)_2.CH-CH(OH)-CH_2-CH_2-CH_3$, alcool secondaire.

On remarquera que ces deux alcools possèdent le même squelette de carbone et dérivent d'un même hydrocarbure, l'isoeptane $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$, éb. $90^{\circ}5$.

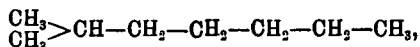
J'ajoute qu'ils ont sensiblement le même point d'ébullition: ils bouillent l'un et l'autre, sous la pression ordinaire, à $141^{\circ}-142^{\circ}$ ¹⁾.

A ce double titre, ils constituent un cas d'isomérisie beaucoup plus intéressant encore, à certain point de vue, que celui que constituent les alcools en C_6 , précédemment examinés, l'alcool pinacolique et le diméthyl-isopropyl-carbinol.

Ces alcools en C_7 se comportent vis-à-vis de l'acide chlorhydrique et vis-à-vis du chlorure d'acétyle, comme j'ai indiqué que se comportent les alcools secondaires et les alcools tertiaires. C'est une confirmation d'un piquant intérêt des règles établies sous ce rapport.

Le brome établit entre ces deux corps une différence non moins radicale.

¹⁾ C'est à la suite des recherches faites par deux de mes élèves, MM. BURLINS et MUSSET, sur les quatre alcools secondaires que l'on peut rattacher à l'isooctane



que j'ai été amené, pour des raisons que j'indiquerai plus tard, à faire appeler à l'existence ces deux alcools intéressants.

L'un, le tertiaire, résulte de l'action du valérate d'éthyle normal $H_3C-(CH_2)_3-CO(OC_2H_5)$ sur $CH_3.Mg.Br$; l'autre, le secondaire, résulte de la réaction de l'aldéhyde isobutyrique $(H_3C)_2-CH-CH=O$ sur $CH_3-CH_2-CH_2.Mg.Br$.

Ces deux corps seront étudiés, comme ils le méritent, dans un travail spécial.

Je ne doute pas que l'alcool secondaire ne se transforme en alcool tertiaire, en passant par ses éthers haloïdes. A l'étage C_8 , cette transformation a été réalisée pour les termes correspondants.

Depuis la présentation de cette note, cette transformation a été constatée aussi à l'étage C_7 . (Fin juillet 1906).

L'alcool tertiaire dissout le brome, mais n'en est pas attaqué à froid; la réaction ne s'établit que sous l'action de la chaleur, comme on l'a remarqué pour ses homologues moins carbonés.

L'alcool secondaire, au contraire, subit, dès la température ordinaire, sans caléfaction aucune, et d'une manière violente, la réaction du brome, en le décolorant instantanément.

On ne constate dans aucun cas, à l'origine, de dégagement d'acide bromhydrique.

5° Voici quelques faits qui constatent l'inégale sensibilité des alcools tertiaires à subir l'action du brome :

a) La température de réaction vive.

Du triméthyl-carbinol $(\text{H}_3\text{C})_2 \cdot \text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3$, fortement coloré par du brome qu'il tient en dissolution, a été chauffé au bain d'eau; la décoloration commence vers 80° ; à 90° , elle est complète.

Dans les mêmes conditions, la décoloration du diméthyl-éthyl-carbinol $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ est déjà complète à 80° .

Enfin, comme je l'ai déjà dit plus haut, celle du diméthyl-isopropyl-carbinol $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH})-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$, se produit à une température encore moins élevée, vers 75° .

b) Le temps. En l'absence de la stimulation de la chaleur, la réaction du brome ne s'établit qu'avec lenteur. Ainsi en est-il pour le di-méthyl-isopropyl-carbinol. Il a fallu au moins quinze à dix-huit heures pour amener la décoloration de cet alcool, à une température d'environ 18° à 20° , et l'apparition des cristaux blancs du dibromure de tétraméthyl-éthylène.

Avec le diméthyl-éthyl-carbinol, la décoloration progressive s'établit avec une lenteur extrême; après quelques jours, elle n'est pas encore complète.

Elle est plus lente encore avec le tri-méthyl-carbinol, à tel degré que l'on pourrait presque dire qu'elle ne se produit pas.

Quoi qu'il en soit, on voit que le brome réagit d'autant plus facilement sur les alcools tertiaires que le groupement hydrocarboné, immédiatement voisin du composant alcool

$\begin{array}{c} | \\ -\text{C}(\text{OH}), \\ | \end{array}$ est moins riche en hydrogène, au maximum sur $\begin{array}{c} | \\ -\text{CH}, \\ | \end{array}$ moins aisément sur $>\text{CH}_2$, et moins aisément encore sur $-\text{CH}_3$.

Dès maintenant, à la suite des faits que je viens de rapporter, je crois être en droit de conclure que le brome, par la facilité de son emploi, les quantités minimales de matières qu'il requiert, la netteté extérieure des réactions qu'il détermine, constitue un réactif avantageux pour caractériser les alcools tertiaires et notamment pour les distinguer de leurs isomères, les alcools secondaires. Il peut prendre place à côté de l'acide oxalique préconisé autrefois par CAHOURS ¹⁾, de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'acétyle proposés récemment par moi-même.

Pour rester dans les limites strictes de la vérité, je ne puis négliger d'ajouter que j'ai seulement en vue ici les alcools aliphatiques simples, c'est-à-dire n'exerçant, à part celle d'hydrocarbure, aucune autre fonction que celle d'alcool. J'ai constaté, en effet, que le voisinage immédiat de certains composants fonctionnels modifie profondément la fonction „alcool” dans ses rapports avec le brome.

Il y a sous ce rapport des observations intéressantes à faire sur les nombreux dérivés que l'on peut grouper autour de l'alcool isopropylique $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$, l'alcool secondaire „par excellence”, de l'hydrogène de ses fragments $\text{H}_3\text{C}-$ y étant remplacé, en plus ou moins grande quantité, par des radicaux fonctionnels X, simples ou com-

¹⁾ CAHOURS et DEMARCAY, Comptes rendus, etc., t. LXXXIII, p. 688, année 1876.

posés. Alors que l'alcool isopropylique lui-même est si violemment attaqué par le brome, même à froid et à la lumière diffuse, la monochlorhydrine propylénique $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$, la dichlorhydrine glycérique $\text{ClCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$, et à plus forte raison l'isopropanol trichloré $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CCl}_3$ se montrent réfractaires à l'action de cet élément, dans les conditions ordinaires.

Il en est de même du nitrile éthylidénolactique $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CN}$, où cependant le caractère alcool est si nettement accusé vis-à-vis du chlorure d'acétyle.

L'intensité de cette action modificatrice est évidemment en rapport avec le nombre des radicaux substituants, présents dans la molécule. C'est ce que l'on constate dans les dérivés hydroxylés. Le glycol propylénique $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$ subit encore et assez vivement l'action du brome dans les mêmes conditions que l'alcool isopropylique lui-même, alors que cette aptitude a, sinon disparu, du moins est singulièrement atténuée dans le dérivé trihydroxylé correspondant, et ne s'exerce qu'avec une lenteur extrême dans les conditions ordinaires de température. Introduit dans de la glycérine sirupeuse, le brome tombe au fond sans s'y dissoudre; ce n'est qu'à la longue qu'il disparaît en même temps que le liquide s'épaissit encore davantage et se colore.

Sur l'acide lactique $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}(\text{OH})$, qui équivaut à un dérivé trihydroxylé, l'action immédiate du brome paraît être nulle, quoiqu'il s'y dissolve en le colorant intensément. Je n'ai pas à rappeler ici ce qu'il en arrive dans certaines circonstances, et notamment en présence de l'éther ordinaire (WICHELHAUS et GRIMAUZ).

Il paraît en être autrement pour l'hydrogène des groupes hydrocarbonés, dans certains alcools tertiaires à fonctions multiples. J'ai constaté, en effet, que le triméthyl-

carbinol cyané $\text{CN}-\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$, c'est-à-dire le nitrile

oxy-isobutyrique, subit beaucoup plus facilement l'action du brome que l'alcool simple lui-même qui lui correspond.

Le brome se dissout dans le nitrile oxy-isobutyrique, avec un échauffement sensible. Après quelque temps, la décoloration se produit et, sans dégagement de gaz bromhydrique, il se dépose dans le liquide un corps solide incolore. La réaction est plus rapide encore avec le nitrile

méthyl-éthyl-acétonique $\text{CN}-\underset{\text{OH}}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$ qui

renferme le groupement $-\text{CH}_2-$, et surtout avec le nitrile

méthyl-isopropylique $\text{NC}-\underset{\text{OH}}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ qui ren-

ferme le groupement $-\text{CH}<$. Ces produits solides disparaissent au contact de l'eau; peut-être représentent-ils la combinaison de l'acide bromhydrique avec le nitrile dans son composant $-\text{CN}$.

Mais le moment n'est pas venu de m'occuper de ces réactions en elles-mêmes et des produits qui en sont le résultat. C'est un objet qui mérite un examen particulier. Comme je l'ai déjà dit, je n'ai voulu dans cette note que constater des différences au point de vue de la caractéristique pratique de deux groupes d'alcools mono-atomiques aliphatiques.

**Sur l'addition de l'acide hypochloreux (CO)Cl aux
composés à soudure éthylénique¹⁾,**

PAR M. LOUIS HENRY.

Transformant les composés à soudure éthylénique $\begin{array}{c} | & & | \\ C & = & C \\ | & & | \end{array}$
en alcool et éther chlorhydrique $\begin{array}{c} (HO)C - CCl \\ | & | \end{array}$,
l'acide hypochloreux HO—Cl constitue un des systèmes additionnels aux composés non saturés des plus intéressants. C'est à CARIUS que revient le mérite de son introduction dans la pratique expérimentale: en 1862, il fit connaître le produit de sa combinaison à l'éthylène $H_2C = CH_2$, c'est-à-dire la mono-chlorhydrine éthylénique²⁾. Il est regrettable que ce réactif important soit encore relativement malaisé à préparer. Cette circonstance, jointe à son instabilité relative et à la complication des manipulations qu'exigent l'extraction et la purification des produits qu'il détermine, explique l'emploi restreint que l'on en a fait jusqu'ici.

Quoi qu'il en soit, l'acide hypochloreux a été mis en usage, depuis CARIUS, par divers chimistes tant du nouveau que de l'ancien monde. Je l'ai employé moi-même à diverses reprises et non sans succès. La nature des chlorhydrines-

¹⁾ Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n^o. 8, pp. 523—557, 1906.

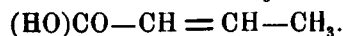
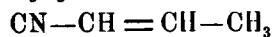
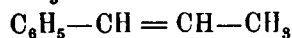
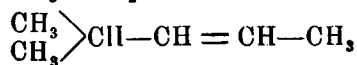
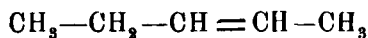
²⁾ Liebig's Annalen der Chemie, t. CXXIV, p. 205, et t. CXXVI. p. 195.

alcools qu'il détermine a fait l'objet depuis une trentaine d'années d'une controverse intermittente, réveillée dans ces derniers temps par des chimistes américains. Mon intention n'est pas d'en faire ici l'exposé, qui m'entraînerait à de longs développements auxquels je n'ai pas le temps de me livrer; ces faits me paraissent d'ailleurs suffisamment connus des chimistes que ces recherches intéressent spécialement. Mais il m'a paru qu'il ne serait pas inutile de rappeler la part que j'ai prise à ce débat, afin de préciser l'état où en est la question en ce moment.

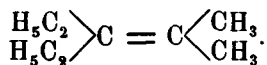
Il s'agissait et il s'agit encore de savoir comment se répartissent les radicaux —OH et Cl dans le système éthy-

lénique $\begin{array}{c} | & | \\ \text{C} & = & \text{C} \\ | & | \end{array}$, alors que celui-ci n'est pas constitué de deux moitiés symétriques ou plutôt identiques, comme dans l'éthylène lui-même $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, ou bien, quand cette identité de composition existe, alors que tout n'est pas identique de part et d'autre de ce système, dans la molécule totale, circonstance qui se présente dans des composés du genre que voici:

a) Système $\text{—CH}=\text{CH—}$, bi-substitué symétrique.



b) Système $\text{>C}=\text{C}<$, tétra-substitué symétrique.



En ce qui concerne les composés à soudure éthyénique dissymétriques, les divers cas qui se présentent, rap-

portés aux dérivés de méthylation qui sont les plus simples, sont les suivants :

- a) Dérivé mono-méthylé $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$, propylène.
- b) Dérivé bi-méthylé $\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix} > \text{C} = \text{CH}_2$, isobutylène.
- c) Dérivé tri-méthylé $\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix} > \text{C} = \text{CH}-\text{CH}_3$, amy-
lène ordinaire. Éb. $37^\circ-38^\circ$.

Les recherches qui m'ont occupé sur cet objet sont anciennes, puisqu'elles remontent à une trentaine d'années. Elles concernent exclusivement les deux premiers systèmes $-\text{CH}=\text{CH}_2$ et $>\text{C}=\text{CH}_2$, le troisième n'étant guère abordable à cette époque, où ses représentants n'étaient pas ou peu connus d'une manière certaine.

A. — SYSTÈME $-\text{HC}=\text{CH}_2$.

1°. Propylène.

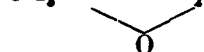
Chlorhydrine propylénique hypochloreuse $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})\text{Cl}$.

Au cours de recherches sur quelques hydrocarbures de la série C_nH_{2n} , BUTLEROW fut amené, en 1867, pour déterminer la structure du propylène C_3H_6 , à combiner cet hydrocarbure avec l'acide hypochloreux. On ne trouve pas dans son mémoire ¹⁾ la description de la chlorhydrine qu'il a ainsi obtenue, soit avec le propylène dérivé de l'iodure d'allyle, soit avec le même gaz, produit de la décomposition de l'alcool amylique de fermentation. Il s'est borné à la réduire par l'amalgame sodique, en présence de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique; il recueillit ainsi un alcool bouillant de 80° à 90° qui, soumis à l'oxydation par le mélange chromique, fournit de l'acétone (éb vers 60°) combinable au bisulfite sodique et donnant elle-même, par une oxydation ultérieure, de l'acide acétique. Cet alcool était évidemment de l'alcool iso-propylique $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$.

¹⁾ Liebig's Annalen der Chemie, t. CXLV, pp. 279 et suiv.

Cette question fut reprise et étudiée à nouveau quelques années plus tard par un des élèves de BUTLEROW. Le mémoire de celui-ci, MARKOWNIKOFF, parut en 1870 ¹⁾.

MARKOWNIKOFF identifia cette chlorhydrine, dont il fixa le point d'ébullition à 127°, avec celle d'OSER ²⁾ qui résulte de la combinaison de l'acide HCl avec l'oxyde de propylène



lui fournit un composé à odeur piquante, bouillant vers 118°, qu'il prétendit être de l'acétone monochlorée $\text{ClCH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$. Cela étant, MARKOWNIKOFF attribua à cette chlorhydrine propylénique, hypochloreuse par son origine, la formule $\text{H}_3\text{C} - \text{CH} - (\text{OH}) - \text{CH}_2\text{Cl}$, qui en fait l'alcool isopropylique monochloré; cette formule indique suffisamment comment s'étaient placés les radicaux $-\text{OH}$ et Cl dans le système non saturé $-\text{HC} = \text{CH}_2$ du propylène C_3H_6 .

Je m'occupai peu après des produits d'addition de l'acide hypochloreux aux dérivés allyliques, $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{X}$, de divers genres ³⁾. Les dérivés allyliques sont, comme l'on sait et comme on le savait déjà alors, les dérivés primaires du propylène, comme l'exprime la formule $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{X}$. Je constatai qu'en s'ajoutant à l'acide hypochloreux $(\text{HO})\text{Cl}$, ces dérivés allyliques $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{X}$ se transforment sans exception en chlorhydrines glycériques $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{X}(\text{OH}) \cdot \text{Cl}$, lesquelles sont susceptibles de se transformer à leur tour, par oxydation à l'aide de l'acide azotique, en des acides chloropropioniques. Je réalisai notamment l'oxydation de la dichlorhydrine $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{Cl}(\text{OH})\text{Cl}$, produit de l'addition de $(\text{HO})\text{Cl}$ au chlorure d'allyle $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$, opération qui me fournit, dans

¹⁾ Liebig's Annalen, t. CLIII, pp. 251 et suiv.

²⁾ Id., I Supplement Band, p. 253 (année 1861).

³⁾ Voir mon mémoire, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3^e série), t. XXXVI, p. 357, avril 1874.

des conditions avantageuses, de l'acide bi-chloropropionique $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CHCl}-\text{CO}(\text{OH})$. Un peu plus tard fut réalisée par un de mes élèves, M. U. WAREGY—MASSALSKY, l'oxydation, dans les mêmes conditions, de deux chlorobromhydrines $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl.Br.OH}$, l'une provenant de l'addition de l'acide hypochloreux HO.Cl au bromure d'allyle $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$, l'autre de l'addition de l'acide hypobromeux au chlorure d'allyle $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$. Il en résulte les deux acides chloro-bromo-propioniques isomères, à savoir pour la première $\text{BrCH}_2-\text{CHCl}-\text{CO}(\text{OH})$ et pour la seconde $\text{ClCH}_2-\text{CHBr}-\text{CO}(\text{OH})$ ¹⁾.

Je tiens à ajouter que si ces oxydations nitriques donnent un rendement en acides relativement avantageux, ce rendement n'est pas et même est loin d'être intégral. Je ne vais pas plus loin que la constatation de ce déficit dont on devine les raisons multiples. Quoi qu'il en soit, j'étais en droit d'en conclure que lors de l'addition de l'acide hypochloreux HO.Cl ²⁾ aux dérivés allyliques $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$, du chlore se fixe sur le composant $=\text{CH}$, le moins hydrogéné, et de l'hydroxyle $\text{HO}-$ sur le composant $=\text{CH}_2$, le plus hydrogéné du système éthylénique. Si j'ajoutais qu'une notable quantité de chlore et une notable quantité d'hydroxyle se fixent de cette manière dans la molécule totale, je resterais encore dans la rigoureuse vérité du fait expérimental; mais j'en sortirais si j'essayais de préciser dans quelle mesure se fait l'addition de ces deux radicaux Cl et $-\text{OH}$ vis-à-vis des groupements $\text{HC}=\text{}$ et $\text{H}_2\text{C}=\text{}$. Elle

¹⁾ Voir au sujet de ces composés:

a) Outre ma note citée plus haut, celle intitulée: Sur les produits d'addition des composés allyliques à l'acide hypobromeux. (Id., p. 521.)

b) La dissertation de M. MASSALSKI: Recherches sur les acides chloro-bromo-propioniques glycériques $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClBr}-\text{CO}(\text{OH})$. Louvain, 1875.

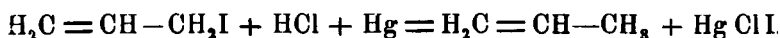
²⁾ Et ce que je dis de l'acide $(\text{HO})\text{Cl}$, s'applique évidemment aussi à l'acide $(\text{HO})\text{Br}$, dans une mesure que je ne puis pas déterminer.

peut être unique, chaque radical manifestant une préférence exclusive pour l'un des composants hydrocarbonés non saturés; mais aussi elle peut être double et s'exercer, pour chacun de ces radicaux, en une mesure égale ou diverse, vis-à-vis de ces composants hydrocarbonés.

Les faits constatés ne m'autorisaient pas à résoudre ces questions. Je le fis toutefois, implicitement dans ma pensée, mais non explicitement dans son expression, et il n'en pouvait pas être autrement, vu la différence radicale que je constatais entre l'oxydation des produits d'addition de l'acide hypochloreux au propylène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, selon MARKOWNIKOFF et au chlorure d'allyle $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$, à la suite de mes expériences personnelles.

C'est ainsi que je fus amené à cette époque, en 1873 et dans les années suivantes, à reprendre l'étude de la chlorhydrine propylénique hypochloreuse ($\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3$) + (HO)Cl.

Quarante-trois litres de gaz propylène furent transformés en cette chlorhydrine. Ce gaz provenait de l'iodure d'allyle $\text{C}_3\text{H}_5-\text{I}$, selon la méthode si commode indiquée par BERTHELOT, réaction de l'acide chlorhydrique aqueux sur cet éther en présence du mercure ¹⁾.



La chlorhydrine obtenue présentait tous les caractères assignés à ce produit par MARKOWNIKOFF. Elle bouillait à 127°—128° sous la pression ordinaire; à 11°, elle avait

¹⁾ J'ai employé pour cette opération environ 500 grammes d'iodure d'allyle. La distillation du liquide restant m'a fourni environ 50 grammes de chlorure $\text{C}_3\text{H}_5-\text{Cl}$.

BERTHELOT signale déjà, dans son mémoire, la formation d'un composé allylique dont la vapeur souille le propylène, mais il n'en indique pas la nature ¹⁾.

¹⁾ BERTHELOT, Les carbures d'hydrogène, t. II, pp. 367 et suiv.

pour densité 1.095; 22 grammes en furent oxydés par l'acide azotique ¹⁾).

J'obtins ainsi une certaine quantité d'acide chloropropionique α $\text{CH}_3\text{.CHCl-CO(OH)}$, identique à celui obtenu précédemment, en 1868, dans l'action de PCl_5 sur l'acide lactique ordinaire ²⁾ par BUCHANAN. C'était un liquide incolore, épais et visqueux, ayant pour densité 1.26 à 13° et bouillant, sous la pression ordinaire, sans décomposition, à 189°—185°. Sa densité de vapeur, prise dans l'appareil de HOFMANN, à la température d'ébullition de l'aniline, fut trouvée égale à 3.64, la densité calculée étant 3.74. On y trouva 32.87 et 33.08% de chlore, alors que la formule $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_2$ en demande 32.72 ³⁾).

Ce fait positif a, dans sa précision, une valeur démonstrative qu'aucun fait négatif contraire ne peut détruire. La portée ne m'en échappa pas, mais j'eus à cette époque le tort de l'exagérer.

Je me crus en droit de conclure que le propylène se comporte avec l'acide hypochloreux comme les dérivés allyliques en général, en donnant exclusivement une chlorhydrine alcool primaire répondant à la formule $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{(OH)}$.

Cela étant, le produit d'oxydation, ajoutai-je, obtenu par M. MARKOWNIKOFF était, non pas de l'acétone monochlorée, mais bien de l'aldéhyde propionique monochlorée $\text{H}_3\text{C-CHCl-CH=O}$, composé nouveau qui devait prendre rang parmi les dérivés tri-carbonés ⁴⁾.

¹⁾ Voir pour les détails de sa préparation et de son oxydation par l'acide nitrique, ma note des Comptes rendus, t. LXXIX, p. 1259. (Novembre 1874.)

²⁾ LIEBIG's Annalen der Chemie, t. CXLVIII, p. 149.

³⁾ Pour donner à ces chiffres toute leur valeur démonstrative, il faut rappeler que l'acide mono-chloro-acétique est un solide cristallisable, fusible à 62°, qu'il a pour densité de vapeur 3.26 et qu'il renferme 37.55% de chlore.

⁴⁾ Voir la notice citée plus haut, Comptes rendus, p. 1261.

Ces conclusions n'étaient évidemment pas de nature à plaire à M. MARKOWNIKOFF, et il s'efforça de les mettre à néant dans une série de trois communications insérées dans les comptes rendus de l'Académie des sciences de France ¹⁾, sous le titre: Sur les lois qui régissent les réactions de l'addition directe. Je ne m'en occuperai ici qu'en ce qui concerne l'acide hypochloreux et son addition au propylène.

Laissant de côté l'oxydation nitrique et la formation dans ces conditions de l'acide chloro-propionique, MARKOWNIKOFF refit, sur une plus grande échelle et avec un soin minutieux, son expérience primitive de l'oxydation de la monochlorhydrine propylénique d'origine hypochloreuse, par le mélange chromique, et il affirma à nouveau que le produit bouillant vers 120° qu'il obtenait était bien, à la suite de ces constatations expérimentales, de l'acétone monochlorée $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$ et non de l'aldéhyde propionique monochlorée. Il constata encore que dans le liquide aqueux provenant de cette oxydation, il se trouve de l'acide acétique et peut-être, dit-il, de l'acide formique.

„Il est évident, dit MARKOWNIKOFF, que l'oxydation de „la chlorhydrine propylénique s'accomplit de la manière „suivante: une partie de la chlorhydrine se convertit en „acétone monochlorée $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ et l'autre reste inattaquée, „tandis que $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ s'oxyde particulièrement en acide car- „bonique, acide acétique, acide formique. Les résultats de „l'étude des produits d'oxydation de $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ sont entière- „ment conformes à cette manière de voir. J'ai employé „pour cette oxydation 4 grammes du corps bouillant de „120°5 à 121°5. Dans l'hypothèse où le corps en question „serait de l'aldéhyde propylique monochlorée, 3 grammes „d'anhydride chromique suffiraient pour le transformer com- „plètement en un acide correspondant. Or, pour effectuer

¹⁾ Voir les numéros du 18 et du 26 octobre, et du 2 novembre 1875, tome LXXXI, pp. 668, 728 et 776.

„cette oxydation, il a fallu employer non pas 3 grammes, „mais près de 8 grammes d'anhydride chromique. Pendant „tout le temps de l'oxydation, il s'est dégagé de l'acide „carbonique, et lorsque la couche huileuse eut entièrement „disparu, on n'a pu constater dans le liquide passé à la „distillation que de l'acide acétique et de l'acide chlor- „hydrique; saturé par le carbonate de baryte, ce liquide „a fourni une solution barytique qui est restée neutre à „l'ébullition, preuve qu'elle ne renfermait pas de mono- „chloropropionate de baryte. Transformé en sel d'argent, le „se de barium dissous a fourni de l'acétate et du chlorure.

„Ces résultats ne permettent pas d'envisager la chlor- „hydrine propylénique, poursuit MARKOWNIKOFF, comme un „alcool primaire $\text{CH}_3\text{—CHCl—CH}_2(\text{OH})$ se transformant, „sous l'action d'agents oxydants, d'abord en aldéhyde chlo- „ropropionique $\text{CH}_3\text{—CHCl—CHO}$, puis en acide chloro- „propionique $\text{CH}_3\text{—CHCl.CO(OH)}$ ” ¹⁾.

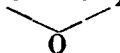
Je répondis au mémoire de MARKOWNIKOFF par deux notes insérées dans les Comptes rendus de l'Académie des sciences de France, notes intitulées: Sur la constitution des mono-chlorhydrines propyléniques et la loi d'addition de l'acide hypochloreux ²⁾.

Observant que le fait péremptoire de la production de l'acide chloropropionique n'avait pas convaincu mon savant contradicteur, je faisais remarquer que s'il n'avait pas obtenu ce composé, c'est qu'il avait réalisé l'oxydation de la chlorhydrine propylénique en question dans d'autres circonstances que celles où je m'étais placé. Je constatais que l'acide chloropropionique, soumis à l'action oxydante du mélange chromique, fournissait de l'acide acétique. Je constatais encore que la chlorhydrine propylénique, alcool

¹⁾ Voir la dernière note indiquée, pp. 778 et 779.

²⁾ Séances du 29 mai et du 12 juin 1876, tome LXXXII, pp. 1266 et 1390.

secondaire $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_2\text{Cl}$, produit de l'hydratation du chlorure d'allyle par l'acide sulfurique ou de la fixation de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de propylène $\text{CH}_3\text{—CH—CH}_2$, fournissait, de même que l'acétone mono-



chlorée elle-même, des produits différents à l'oxydation suivant la nature de l'agent employé, avec le mélange chromique de l'acide acétique, avec l'acide azotique, au contraire, de l'acide mono-chloro-acétique. J'ajoutais encore que dans ces oxydations nitriques, il se forme régulièrement de l'acide oxalique.

En ce qui concerne la nature de la chlorhydrine propylénique et de son produit immédiat d'oxydation, je maintenais mon opinion primitive et, rappelant les faits constatés au sujet des composés allyliques, j'ajoutais sous forme de conclusion générale:

„Lors de l'addition de l'acide hypochloreux à un composé „non saturé renfermant le système $\text{H}_2\text{C}=\text{CH—}$, l'hydroxyle „se fixe sur le chaînon carboné le plus riche en hydrogène „et le chlore sur le chaînon carboné le moins riche en cet élément ¹⁾.”

Ce débat se clôtura ainsi provisoirement, chacun persistant dans son appréciation primitive. Je n'éprouve aucun embarras à dire ce que j'en pense aujourd'hui.

Comme il arrive fréquemment dans des controverses de ce genre, la vérité complète n'était d'aucun côté, et de chaque côté elle existait en une certaine mesure. Entre les faits constatés par MARKOWNIKOFF et ceux constatés par moi, il n'existe aucune contradiction réelle, puisque si le composé auquel ils se rattachent est le même, ils ont une origine différente. Si entre l'opinion de MARKOWNIKOFF et la mienne, quant à la localisation des radicaux HO— et Cl de l'acide hypochloreux, dans le système $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ du propylène, il y a contradiction, c'est que l'une et l'autre

¹⁾ Note citée, p. 1391.

dépasse le fait expérimental qui lui sert de base. Il faut admettre d'une part que le composé de MARKOWNIKOFF bouillant vers 120° , produit de l'oxydation de la chlorhydrine propylénique hypochloreuse par le mélange chromique, est bien de l'acétone monochlorée $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{Cl}$. Mais il faut admettre en même temps que le produit d'oxydation de cette même chlorhydrine par l'acide azotique est bien aussi de l'acide α chloropropionique $\text{CH}_3\text{—CHCl—CO(OH)}$.

L'acétone monochlorée caractérise une chlorhydrine alcool secondaire $\text{H}_3\text{C—CH(OH).CH}_2\text{Cl}$; l'acide α chloropropionique, une chlorhydrine alcool primaire $\text{H}_3\text{C—CHCl—CH}_2\text{(OH)}$. La conséquence légitime à tirer immédiatement du rapprochement des faits, c'est que la chlorhydrine propylénique hypochloreuse n'est pas un produit homogène, qu'elle est constituée par le mélange des deux chlorhydrines isomères, l'une alcool secondaire et l'autre alcool primaire ¹⁾.

Et en ce qui concerne l'addition de l'acide hypochloreux, il faut admettre que les radicaux HO— et Cl qui le constituent ne manifestent pas, pour les composants $\text{H}_2\text{C=}$ et =CH du système non saturé du propylène, une préférence de combinaison exclusive, comme l'impliquent la proposition de MARKOWNIKOFF et la mienne; ils se fixent chacun à la fois et simultanément sur chacun de ces composants =CH_2 et =CH ²⁾.

¹⁾ L'acide acrylique $\text{H}_2\text{C=CH—CO(OH)}$ est aussi un dérivé propylénique, comme l'exprime fidèlement sa formule représentative.

En 1879 et en 1880, son produit d'addition à l'acide hypochloreux $(\text{HO})\text{Cl}$, l'acide chlorolactique $\text{C}_2\text{H}_3\text{.(OH).Cl—CO(OH)}$, a été l'objet d'une étude approfondie de la part de MM. E. ERLÉNMEYER et P. MELIKOFF. MELIKOFF avait d'abord prétendu que ce produit d'addition était constitué par un corps unique, l'acide α chloro-lactique $(\text{HO})\text{CH}_2\text{—CHCl—CO(OH)}$. Il a reconnu plus tard qu'il renfermait en outre de l'acide β chlorolactique $\text{ClCH}_2\text{—CH(OH)—CO(OH)}$.

Il est inutile d'insister sur l'importance de ces constatations, qui ne laissent aucun doute sur leur exactitude.

²⁾ Dans son traité de chimie organique, malheureusement inachevé, ERLÉNMEYER formule déjà cette opinion, sans l'appuyer toutefois d'aucun fait particulier. T. I, p. 52 (année 1883).

Mais dans quelle mesure se fait ce partage simultané?

Le silence se fit sur cette question du propylène jusqu'en 1899. En cette année ¹⁾ parut un mémoire d'un chimiste américain, M. ARTHUR MICHAËL, intitulé: Ueber einige Gesetze und deren Anwendung in der organischen Chemie. Au milieu de diverses autres questions, l'auteur traitait à son tour celle de la fixation de l'acide hypochloreux sur le propylène. Ayant étudié surtout, à un nouveau point de vue ²⁾, le produit d'oxydation de la chlorhydrine propylénique hypochloreuse par le mélange chromique, il le regardait aussi comme de l'acétone monochlorée et se rangeait à l'avis de MARKOWNIKOFF, en ce qui concerne la fixation de l'acide hypochloreux.

Ce travail n'a pas changé ma manière de voir.

Si M. MICHAËL n'a pas trouvé, ou n'a trouvé qu'une quantité insignifiante d'acide chloropropionique parmi les produits de l'oxydation nitrique de la chlorhydrine propylénique $C_3H_6 + (OH)Cl$, il n'en résulte pas que je n'en aie pas obtenu autrefois. La transformation facile de cet acide en acide oxalique, par oxydation, explique fort naturellement l'insuccès du chimiste américain.

J'ai persisté dans la manière de voir à laquelle le temps et la réflexion mûrie sur les faits m'avaient amené. Ce que j'y puis ajouter, à la suite de ces constatations nouvelles, c'est que les radicaux $HO-$ et Cl de l'acide hypochloreux ne se fixent pas en quantités égales sur chacun des composants $H_2C=$ et $=CH$ du système non saturé; l'hydroxyle affecte surtout le composant $HC=$ et le chlore le composant $H_2C=$, de manière à former principalement de la chlorhydrine alcool secondaire $H_3C-CH(OH)-CH_2.Cl$. Si je tiens compte des faits constatés en ce qui concerne les dérivés allyliques et notamment le chlorure d'allyle $H_2C=CH-CH_2.Cl$, j'ajouterai que la présence

¹⁾ Journal für praktische Chemie (2), t. LX. pp. 286, 409.

²⁾ Mémoire cité, p. 456.

d'un élément négatif énergétique, tel que le chlore, dans le composant saturé du propylène, voisin du système non saturé $-C_2H_3$, modifie l'addition de l'acide hypochloreux à ce système; elle détermine le radical $-OH$ à se fixer surtout et peut-être exclusivement sur le composant $H_2C=$, le plus hydrogéné ¹⁾. Les faits manquent jusqu'ici pour déterminer d'une manière exacte et précise la proportion de ce partage. On pressent qu'ils doivent être de la plus haute difficulté à trouver.

Dans un mémoire publié en 1903 ²⁾, j'ai fait connaître et examiné, au point de vue de leurs différences, les deux chlorhydrines propyléniques isomères $C_3H_6(OH)Cl$:

α) $CH_3-CH(OH)-CH_2Cl$, la chlorhydrine isopropyl-lique, alcool secondaire;

β) $CH_3-CHCl-CH_2(OH)$, la chlorhydrine propylique alcool primaire,

¹⁾ Une influence directrice de ce genre se constate dans l'acide crotonique $H_3C-CH=CH-CO(OH)$.

Les composants du système éthylénique y sont identiques, mais, comme la formule l'indique, les groupements $-CH_3$ et $-CO(OH)$ auxquels ils sont associés, sont fort différents et déterminent tout à la fois dans leur manière d'être et leur manière d'agir, une modification. Aussi, si en s'ajoutant à l'acide hypochloreux $(HO)Cl$, l'acide crotonique détermine la formation de deux acides chloro-oxy-butyriques isomères, selon ERLNMEYER et K. MÜLLER ¹⁾, l'acide β oxy- $CH_3-CH(OH)-CHCl-CO-OH$ existe dans le mélange en quantité tellement prédominante, que, selon P. MELIKOFF, qui s'est occupé plus tard de cet objet, cet acide se forme seul ²⁾; les deux complexes bi-carbonés de l'acide crotonique étant $C_2HO(OH)$ et C_2H_4 , l'hydroxyle se fixe exclusivement sur ce dernier, qui est le plus riche en hydrogène et non oxygéné.

Les choses se passent ici plus simplement que dans le cas de l'acide acrylique $H_2C=CH-CO(OH)$.

²⁾ Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences, pp. 397—431. Ce Recueil t. XXII, p. 319—348.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. XV. p. 49, année 1882.

2) Liebig's Annalen, t. CCXXXIV (1886), p. 201.

la première qui bout à 126° — 127° et la seconde qui bout à 133° — 134° sous la pression de 762 millimètres ¹⁾.

Mais leur différence est surtout marquée au point de vue de la nature de leurs produits d'oxydation, tant par l'acide azotique que par le mélange chromique.

Je regrette de n'avoir pas encore eu jusqu'ici à ma disposition de la chlorhydrine propylénique hypochloreuse $C_3H_6 + (HO)Cl$, pour déterminer, sous ce nouveau point de vue, la nature de ce produit, que l'on ne peut regarder comme homogène. Je serais bien aise de rencontrer un élève de bonne volonté qui voudût bien se charger de faire cet examen dont le résultat offre un si puissant intérêt.

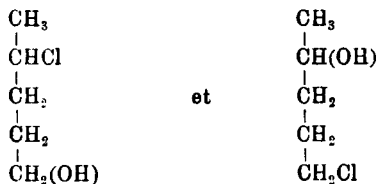
2° Amylène.

Au printemps de l'année 1876, je me suis occupé aussi du produit d'addition de l'acide hypochloreux à l'amy-
lène C_5H_{10} .

¹⁾ Ces différences de volatilité sont moins considérables que ne le fait supposer la différence dans le point d'ébullition que détermine la méthylation des groupements $-CH_2(OH)$ et $-CH_2Cl$ dans les composés bi-carbonés simples.

CH_3-CH_2Cl	Eb. 12°	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} + 24^{\circ}$
$CH_3-CHCl-CH_3$	Eb. 36°	
$CH_3-CH_2(OH)$	Eb. 78°	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} + 4^{\circ}$
$CH_3-CH(OH)-CH_3$	Eb. 82°	

Il est probable que la différence de volatilité serait normale ou, pour parler plus exactement, beaucoup plus considérable entre des chlorhydrines isomères discontinues, de l'ordre $-C-(CH_2)_2-C$, telles que



J'espère être à même de confirmer expérimentalement cette prévision, dans un prochain avenir.

Cet amylène provenait de l'action de la potasse alcoolique sur l'iodure d'amyle ordinaire. Il répondait par conséquent, en grande partie du moins, à la formule $(\text{H}_3\text{C})_2\text{—CH—CH=CH}_2$ et était constitué d'isopropyl-éthylène.

Je regrette de ne plus retrouver dans mon journal de travail que des indications peu complètes au sujet de cette recherche.

Cette chlorhydrine amylénique bouillait de 142° à 145° sous la pression de 750 millimètres, sa densité de vapeur, déterminée dans l'appareil de HOFFMANN, à la température d'ébullition de l'aniline, a été trouvée égale à 4.49. La densité calculée est 4.23.

On y a trouvé 28.79 et 21.40% de chlore, alors que la formule $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{OH})\text{Cl}$ en demande 28.97%.

Soumise à l'oxydation nitrique, cette chlorhydrine amylénique a fourni un acide, liquide quelque peu épais, bouillant au delà de 200° , vers 210° — 215° ; 27 grammes de produit avaient été consacrés à cette oxydation. Cet acide, dont la pureté laissait évidemment encore à désirer, a conduit à 24.11 et 24.3% de chlore, alors que la formule d'un acide valérique, en C_5 , monochloré $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}_2$, correspond à 26% de chlore ¹⁾.

Quelque défectueuse que soit cette analyse, elle suffit pour démontrer que la chlorhydrine amylénique $\left(\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH—CH=CH}_2\right)(\text{OH})\text{Cl}$ devait renfermer, je ne dis pas se constituer, une certaine quantité de la chlorhydrine alcool primaire $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH—CHCl—CH}_2(\text{OH})$ qui seule pouvait fournir un acide.

Ces expériences n'ont pas été continuées depuis lors. J'ajoute que cet acide isovalérique monochloré a

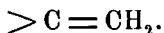
¹⁾ Ces déterminations numériques ont été faites par M. G. BRUYLANTS, à cette époque mon assistant, et aujourd'hui mon collègue à l'Université de Louvain.

été, depuis cette époque, préparé et décrit à l'état de pureté par l'un de mes élèves, M. LÉON SERVAIS ¹⁾. C'est un liquide épais, cristallisable par le froid, fondant à 16° et bouillant sans décomposition bien sensible à 210°—212° sous la pression ordinaire.

M. SERVAIS l'a obtenu en hydratant le nitrile isopropylique α chloré $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH}-\text{CHCl}-\text{CN}$, éb. 154°—155°, produit de l'action de PCl_5 sur la cyanhydrine isovalérique $(\text{CH}_3)_2 = \text{CH}-\text{CH}=\text{O} + \text{HCN}$.

Une chlorhydrine amyénique, produit de la fixation de l'acide hypochloreux HO.Cl sur l'amyène ordinaire, c'est-à-dire le triméthyl-éthylène $(\text{CH}_3)_2 = \text{C} = \text{CH}-\text{CH}_3$, a été dans ces dernières années l'objet de recherches de la part de divers chimistes russes. Je n'ai pas à m'en occuper ici.

B. SYSTÈME ÉTHYLÉNIQUE BI SUBSTITUÉ.



C'est celui qui s'éloigne le plus du système éthylénique primitif $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$; à ce titre, il offre un intérêt tout particulier. Je m'en suis occupé en ce qui concerne l'isobutylène, son représentant le plus simple $(\text{H}_3\text{C})_2 = \text{C} = \text{CH}_2$, hydrocarbure qui s'obtient aisément par la réaction de la potasse alcoolique sur l'iodure d'isobutyle $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{I}$.

C'est BUTLEROW qui, le premier, en 1867, réalisa l'addition de l'acide hypochloreux à l'isobutylène ²⁾.

Il décrivit cette chlorhydrine comme bouillant à 137°. Sa réduction par l'amalgame sodique, en présence d'eau acidulée par HCl , lui fournit de l'alcool isobutylique $(\text{H}_3\text{C})_2 = \text{CH}-\text{CH}_2(\text{OH})$, éb. 106°—107°, qui, soumis lui-

¹⁾ Voir son mémoire intitulé: Sur les acides valériques α chlorés dans les Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences) pour 1900, pp. 695—724. Ce Recueil t. XX, p. 42.

²⁾ LIEBIG'S *Annalen der Chemie*, t. CXLIV, pp. 25 et suiv.

même à l'oxydation, se transforma en acide isobutyrique, acide dont le sel calcique est si caractéristique.

L'importance de cette observation, si différente dans son résultat de celle constatée pour la chlorhydrine propylénique par le même auteur, est évidente dans la conséquence qu'elle autorise à tirer; cette chlorhydrine isobutylénique est d'ordre primaire et doit correspondre à la formule $(\text{CH}_3)_2 = \text{CCl}-\text{CH}_2(\text{OH})$.

Pour être autorisé à enlever à cette réaction sa valeur, il faudrait admettre que l'alcool isobutylique vient de l'hydrogénation de l'oxyde de butylène $(\text{CH}_3)_2 = \text{C}-\text{CH}_2$ ¹⁾,


produit de l'action d'un alcali sur la chlorhydrine, mais cet oxyde ne peut se faire qu'en présence d'une liqueur alcaline, et BUTLEROW a opéré en liqueur acide. Je ne voudrais pas ajouter qu'un chimiste éminent et de la force de BUTLEROW sait ce qu'il fait. Il faut donc bien admettre que l'alcool isobutylique est le produit direct de la réduction de la chlorhydrine elle-même et, partant de là, que celle-ci renferme le complexe $> \text{CCl}-\text{CH}_2(\text{OH})$.

Je fus naturellement amené, à la suite de mes recherches sur la chlorhydrine propylénique et de ma discussion avec MARKOWNIKOFF, à m'occuper à mon tour de la fixation de l'acide hypochloreux sur l'isobutylène. Ces études datent de l'été de 1876. Il en a paru un court résumé dans le Bulletin de la Société chimique de Paris ²⁾.

Le gaz isobutylène se combine aisément avec l'acide hypochloreux. Il en résulte une chlorhydrine $[(\text{CH}_3)_2 = \text{C}.\text{CH}_2]\text{OH}.\text{Cl}$ qui constitue un liquide absolument analogue à la chlorhydrine propylénique de même origine.

¹⁾ C'est ce qu'admet A. MICHAËL, pour enlever à la réaction de BUTLEROW la valeur démonstrative qui l'embarrasse. (Voir Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. XXXIX, p. 2160, année 1906.)

²⁾ Tome XXVI (nouvelle série), p. 23. Séance du 2 juin 1876.

Sa densité à la température ordinaire est 1.14. Elle bout, dans les mêmes conditions, à 128° — 130° ¹⁾. Sa densité de vapeur, déterminée dans l'appareil de HOFMANN, dans la vapeur d'eau à 100° , a été trouvée 3.62, la densité calculée est 3.74.

On a trouvé dans ce produit 32.69 et 33.11% de chlore, alors que la formule en demande 32.71%.

Cette chlorydrine a été soumise à l'oxydation nitrique. On en a consacré 20 grammes à cette opération; additionnés de 70 grammes du mélange ordinaire des deux acides nitriques ²⁾, on les a chauffés au bain d'eau, pendant dix heures environ. Il ne s'est pas déposé d'huile insoluble piquante. Le liquide clair restant a été épuisé par l'éther pour en retirer l'acide carboné probablement formé. Après quelques distillations, j'ai obtenu une certaine quantité d'un liquide acide, épais et visqueux, bouillant vers 190° en se décomposant partiellement, que j'ai considéré comme étant de l'acide chloro-isobutyrique $(CH_3)_2 = CCl - CO(OH)$

On y a trouvé 28.01 et 27.90% de chlore, alors que la formule en demande 28.98. L'acétone monochlorée renferme 38.38% de chlore.

Il est probable que je n'ai pas eu à cette époque une quantité assez notable de ce produit acide pour en faire l'éther qui m'aurait permis de déterminer des chiffres plus précis, quant à la volatilité et la teneur en chlore.

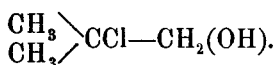
Quoi qu'il en soit, à la suite de ces constatations, je

¹⁾ Au tome Ier, 3e édition, page 246 du grand traité de BEILSTEIN, il est question de la chlorhydrine isobutylénique, d'origine hypochloreuse. J'y lis: „Siedep: 126° — 127° bei 736,4 mm. (EVANS, Ph. Ch. 7, 338).”

C'est en 1876 que j'ai corrigé le point d'ébullition, 137° , attribué inexactement à ce composé. Le tome Ier du Zeitschrift für physikalische Chemie remonte à 1887. Alors que M. EVANS a fait cette correction, elle existait depuis dix-huit ans dans ma notice de 1876.

²⁾ 70 grammes d'acide nitrique ordinaire et 30 grammes d'acide fumant.

conclus que la chlorhydrine isobutylénique $C_4H_8(OH)Cl$ répondait à la formule



Ma note du Bulletin de la Société chimique se termine par cette déclaration:

„L'addition de l'acide hypochloreux à un composé saturé renfermant le système $=C=CH_2$ a donc lieu conformément à la loi générale que j'ai formulée précédemment, à savoir que le chlore se fixe sur le chaînon carboné le moins hydrogéné et l'hydroxyle (OH) sur le chaînon le plus hydrogéné.”

L'oxydation réalisée par moi et la réduction réalisée précédemment par BUTLEROW s'accordaient donc pour faire de la chlorhydrine isobutylénique hypochloreuse un alcool primaire, monochloré tertiaire, renfermant le complexe $>CCl-CH_2(OH)$. C'est ce que BUTLEROW fit remarquer peu après ¹⁾.

Je n'hésite pas à reconnaître aujourd'hui que cette proposition catégorique dépassait ce que l'on pouvait légitimement conclure de l'expérience, en ce qui concerne la chlor-

¹⁾ Voir le Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XXVI (nouvelle série), année 1876, 2^e semestre, page 439. Voici comment s'exprime BUTLEROW:

„Je crois devoir remarquer que l'oxydation de la chlorhydrine en question, que M. HENRY a exécutée, vient confirmer seulement ce que j'ai démontré, il y a neuf ans, en préparant par la même voie cette chlorhydrine et en la transformant en alcool isobutylique primaire (pseudo-propyl-carbinol) par l'action de l'amalgame de sodium. Un extrait de ce travail (quoique pas tout à fait correct) se trouve dans le Bulletin de 1867, 2^e semestre, page 189.”

L'incorrection que relève ici BUTLEROW concerne peut-être le point d'ébullition de cette chlorhydrine qu'il avait établi à 137°.

Il n'est pas inutile que je fasse remarquer encore que la chlorhydrine propylénique, d'origine hypochloreuse, soumise à l'action réductrice de l'amalgame sodique, a fourni à BUTLEROW, contrairement à la chlorhydrine isobutylénique, un alcool secondaire. Cette discordance m'avait frappé, comme je l'ai dit plus haut.

hydrine isobutylénique comme en ce qui concerne la chlorhydrine propylénique. De la réduction et de l'oxydation, il fallait admettre que cette chlorhydrine en C_4 renfermait un produit dans la molécule duquel se trouvait le complexe $>CCl-CH_2(OH)$, mais rien ne prouvait que ce produit fût homogène et ne renfermât que cela.

On présume bien que le rendement en acide chloroisobutyrique de l'oxydation nitrique de la chlorhydrine en C_4 a été peu élevé, en dessous même du rendement habituel dans des opérations de ce genre. Cela étant, on pourrait inférer, non sans raisons en apparence, que la teneur en produit alcool primaire de cette chlorhydrine en C_4 ne devait pas être considérable.

Dans un mémoire publié en 1901: Sur les chlorhydrines isobutyléniques isomères, etc.¹⁾, un chimiste américain, M. A. MICHAEL, déclare qu'il n'a pas réussi à obtenir de l'acide chloroisobutyrique par l'oxydation nitrique de la chlorhydrine isobutylénique d'origine hypochloreuse

Dans un mémoire tout récent²⁾, M. MICHAEL donne des

¹⁾ Journal für praktische Chemie, t. LXIV, p. 102.

²⁾ Berichte, etc., t. XXXIX, p. 2157, séance du 28 mai 1906. — ARTHUR MICHAEL et VIRGIL L. LEIGHTON.

J'avais constaté, en 1876, que la chlorhydrine isobutylénique d'origine hypochloreuse bout à 128° — 130° au lieu de 137° , comme l'avait indiqué autrefois BUTLEROW. MM. MICHAEL et LEIGHTON lui assignent aussi un point d'ébullition voisin de 130° , 128° — 129° pour le produit obtenu à l'aide de l'acide hypochloreux mercuriel (HgO aq. + chlore), 128° — 129° pour la presque totalité du produit obtenu à l'aide de l'acide hypochloreux fait par la réaction de l'acide borique sur la solution du chlorure de chaux.

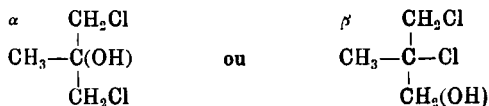
Le produit de l'addition de l'acide hypochloreux mercuriel à l'isobutylène renferme, selon ces auteurs, à côté de la chlorhydrine $C_4H_8(OH)Cl$, éb. 128° — 129° , un produit bouillant plus haut, à 170° — 175° , qui, par sa teneur en chlore, correspond à l'alcool butylique tertiaire bi-chloré $C_4H_7.Cl_2.(OH)$.

Je tiens à faire observer à cette occasion que ce produit ne peut pas être la chlorhydrine isobutylénique bi-chlorée, de la formule $(H_3C)_2 = C(OH)-CHCl_2$. Celle-ci résulte, comme on l'a constaté

renseignements sur l'opération qu'il a réalisée. J'éprouve de cet insuccès plus de regret que d'étonnement. On conçoit qu'un acide de la formule $(\text{CH}_3)_2 = \text{CCl}-\text{CO}(\text{OH})$ soit encore moins stable, en présence d'une source d'oxygène, que l'acide α chloropropionique $\text{H}_3\text{C}-\text{CHCl}-\text{CO}(\text{OH})$ qui s'oxyde déjà si aisément. Or, M. MICHAEL a consacré à cette oxydation dix grammes de chlorhydrine isobutylénique seulement, alors que j'en ai mis en réaction, comme je l'ai dit plus haut, vingt. Pour oxyder ces 20 grammes, je n'avais employé que 70 grammes d'acide azotique, alors que les 10 grammes du chimiste américain ont été soumis à l'action de 50 grammes du même acide ¹⁾. Il est superflu d'insister sur la différence des conditions dans lesquelles cette oxydation a été exécutée par M. MICHAEL et par moi, et l'on s'explique aisément qu'il n'ait guère recueilli que de l'acide oxalique. Quoi qu'il en soit, ce fait négatif ne peut pas avoir la puissance, que lui prête indûment son

dans mon laboratoire, de la réaction du méthyl-bromure de magnésium $\text{CH}_3.\text{Mg}.\text{Br}$ soit sur le bi-chloro-acétate d'éthyle $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$, soit sur l'acétone bi-chlorée dissymétrique $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CHCl}_2$. Elle bout à $151^\circ-152^\circ$, sous la pression de 772 millimètres, et son acétate $(\text{H}_3\text{C})_2 = \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)-\text{CHCl}_2$ à $174^\circ-175^\circ$ sous la même pression. Son homologue immédiatement supérieur $\frac{\text{H}_3\text{C}}{\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2} > \text{C}(\text{OH})-\text{CHCl}_2$, de l'action de $(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2).\text{MgBr}$ sur $\text{CH}_3-\text{CO}.\text{CHCl}_2$, bout à $169^\circ-170^\circ$.

Le produit des deux chimistes américains ne peut être que



Sans vouloir résoudre la nature de ce produit accessoire, j'ajoute que le composé bi-chloré symétrique, désigné α , bout à 174° , sous la pression de 761 millimètres. Je l'ai obtenu par la réaction du méthyl-bromure de magnésium sur l'acétone bi-chlorée symétrique $(\text{ClCH}_2)_2 = \text{CO}$, que je tenais de la libéralité de M. le Dr DUISBURG, de la fabrique BAYER et C^{ie} d'Elberfeld, auquel il m'est agréable d'exprimer ici tous mes remerciements.

Ces divers produits seront décrits dans un mémoire spécial.

¹⁾ 15 grammes d'acide fumant et 35 grammes d'acide concentré.

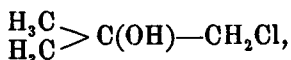
auteur, du mettre à néant le fait positif que j'ai constaté et prouvé. Il y a longtemps que cette observation de bonne logique et de bon sens a été faite.

Ce mémoire de M. A. MICHAEL fait partie de l'intéressante série d'écrits dont il a commencé récemment la publication sur l'application de ce qu'il appelle le „principe du partage” (Vertheilungsprincip). On prévoit toute l'importance qu'il y a au point de vue de la dynamique chimique, à connaître dans sa réalité précise la composition des produits d'addition des systèmes moléculaires XX' aux composés carbonés à soudure éthylénique, les plus simples parmi les composés non saturés en général; mais on prévoit en même temps les difficultés dont cette étude est entourée pour arriver à des résultats certains. C'est un champ immense de recherches minutieuses ouvert à l'activité des chimistes. Parmi tous les systèmes additionnels, celui qui me paraît devoir donner des résultats avec le moins de peine est le système $>C=CH_2$ renfermé dans l'isobutylène, parce que c'est celui qui s'écarte le plus du système éthylénique primitif $H_2C=CH_2$, les composants $>C=$ et $=CH_2$ représentant, en une certaine manière, des individualités atomiques de nature différente. J'ajoute que cette différence de manière d'agir entre $>C=$ et $=CH_2$ me paraît aussi devoir être encore plus considérable dans le diphenyl-éthylène dissymétrique $(C_6H_5)_2C=CH_2$ que dans le diméthyl-éthylène $(CH_3)_2C=CH_2$ ou l'isobutylène. C'est ce qui me fait penser qu'en ce qui concerne l'addition du système (HO) et Cl de l'acide hypochloreux, constitué de deux radicaux différents mais négatifs l'un et l'autre, il peut se former, avec l'isobutylène, deux chlorhydrines isomères, comme j'admets qu'il s'en forme deux lors de l'addition de ce même acide hypochloreux (HO)Cl au système hydrogéné dans ses deux composants, du propylène $H_2C=CH-CH_3$.

Pour résoudre d'une manière certaine le problème de la nature de la chlorhydrine isobutylénique d'origine hypo-

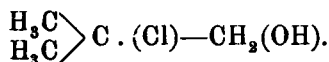
chloreuse, il faut à mon sens, comme pour la chlorhydrine propylénique, connaître au préalable les deux chlorhydrines isomères dont elle paraît être un mélange, selon des proportions relatives de sa masse fort diverses pour l'une et l'autre.

Une chlorhydrine isobutylénique, alcool tertiaire, que je désignerai par la lettre α , représentée par la formule



résulte certainement, comme produit homogène, de la réaction du méthyl-bromure ou du méthyl-iodure de magnésium $\text{CH}_3 \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br}$ ou $\text{CH}_3 \cdot \text{Mg} \cdot \text{I}$ sur l'acétone mono-chlorée $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ou l'éther acétique mono-chloré $\text{ClCH}_2-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Cette chlorhydrine bout à $126^\circ-128^\circ$. La différence d'aptitude à l'éthérification chlorhy-

drique directe des deux composants $-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}}}(\text{OH})$ et $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})$ alcool tertiaire et alcool primaire renfermés seuls dans les alcools mono-atomiques en C_4 , mais réunis dans le glycol isobutylénique $(\text{H}_3\text{C})_2 = \text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$, pouvait faire prévoir que celui-ci sous l'action directe de l'acide chlorhydrique fournirait, seule, la chlorhydrine isobutylénique, alcool primaire, que je désignerai par β et que représente la formule



Je crois qu'il en est effectivement ainsi, mais l'expérience m'a appris qu'il n'est pas possible d'isoler du produit immédiat de l'absorption de HCl gaz — ou de l'action de HCl aq. fumant — sur le glycol isobutylénique, un composé bien défini.

Me fondant sur la même différence fonctionnelle, et la préférence que manifeste le composant $-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}}}-$ pour les corps halogènes, j'ai pensé que, contrairement à ce qui se

passé avec l'oxyde de propylène $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$, l'oxyde

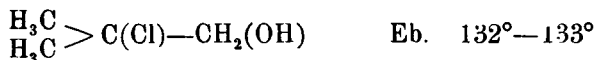
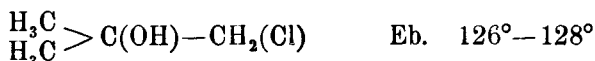
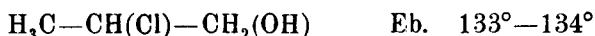
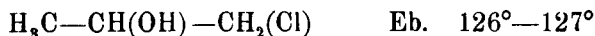


d'isobutylène $(\text{H}_3\text{C})_2-\text{C}-\text{CH}_2$ me fournirait par son addi-



tion à l'acide chlorhydrique HCl , la chlorhydrine isobutylénique β , alcool primaire $(\text{CH}_3)_2-\text{CCl}-\text{CH}_2(\text{OH})$. L'expérience a confirmé pleinement cette prévision. Cette chlorhydrine bout à $132^\circ-133^\circ$ sous la pression ordinaire, et diffère, en divers points, d'une manière importante de la chlorhydrine α , alcool tertiaire ¹⁾.

On remarquera qu'il y a, entre les chlorhydrines isobutyléniques et les chlorhydrines propyléniques isomères, des différences de volatilité d'une parfaite correspondance.



Il me sera possible à présent de reprendre, dans des conditions où il pourra recevoir une solution fondée sur l'expérience, le problème de la nature de la chlorhydrine isobutylénique d'origine hypochloreuse, comme celui de la chlorhydrine propylénique de même origine, et de résoudre par là même le problème plus général du mode de fixation

¹⁾ Voir ma note sur cet objet dans les Comptes rendus de l'Académie des sciences de France, t. CXLII, p. 493, séance du 26 février 1906.

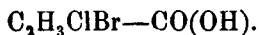
Je tiens à dire qu'au moment où cette réaction a été réalisée dans mon laboratoire, j'avais perdu de vue que M. MICHAEL avait réalisé déjà cette addition, mais dans l'éther (voir son mémoire cité plus haut. Journal für praktische Chemie, t. LXV). Selon M. MICHAEL, cette chlorhydrine bout à $127^\circ-130^\circ$; il la signale aussi comme différente de son isomère d'origine hypochloreuse.

du système (HO)Cl sur les systèmes éthyléniques $C = C$, dissymétriques, des hydrocarbures bivalents.

Je tiens à dire, en terminant, que c'est la publication du récent mémoire de M. A. MICHAEL dans les Bulletins de la Société chimique de Berlin ¹⁾ qui m'a décidé à publier dès à présent ces observations qui attendent le complément important que je viens de signaler.

APPENDICE.

Sur les acides chloro-bromo-propioniques isomères



Ce travail me fournit l'occasion de faire connaître certains produits, faits autrefois dans mon laboratoire, qui se rattachent directement à la question générale que je viens de traiter. Il s'agit des deux acides chloro-bromo-propioniques isomères $C_2H_3.Cl.Br-CO(OH)$.

L'addition de l'acide hypochloreux (HO)Cl au bromure d'allyle $CH_2 = CH-CH_2Br$ et de l'acide hypobromeux (HO)Br au chlorure d'allyle, détermine deux chlorobromhydrines glycériques ²⁾ de la formule $C_3H_5.(OH)Cl.Br$.

Ces deux produits sont, sinon absolument identiques au point de vue physique, au moins fort rapprochés.

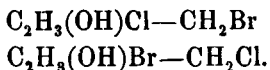
$C_3H_5.Br + (OH)Cl$	Eb. 197°	Densité à 9°	1.764
$C_3H_5.Cl + (OH)Br$	Eb. 197°—198° P = 746 m.	—	11° 1.759

Leur mode de formation leur attribue toutefois une structure différente. Etant donnée la structure du composé ally-

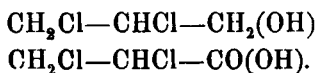
¹⁾ Tome XXXIX, p. 2157, séance du 28 mai 1906.

²⁾ Voir mes notices dans le Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, tome XXXVII, 2e sér., avril 1874, pp. 357 et suiv., et mai 1874, p. 521.

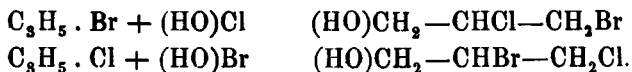
lique primordial $C_2H_3-CH_2X$ ou $CH_2=CH-CH_2X$, cette structure s'exprime prochainement comme suit:



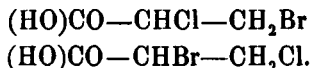
Cette différence consiste, comme on le voit, dans la position des corps halogènes Cl et Br dans le radical allyle C_3H_5 ou $CH_2-CH-CH_2$ des composés glycériques, car l'une et l'autre de ces chlorobromhydrines doit remplir la fonction d'alcool primaire. J'avais constaté en effet que la dichlorhydrine $C_3H_5.Cl + (HO)Cl$, produit d'addition de l'acide $(OH)Cl$ au chlorure d'allyle, fournit, par oxydation nitrique, de l'acide bi-chloropropionique ¹⁾ α, β



Les formules représentatives de ces deux isomères devaient être ²⁾



L'oxydation nitrique de ces chloro-bromhydrines devait fournir deux acides chloro-bromo-propioniques $C_2H_3Cl.Br-CO(OH)$ isomères, de la formule



Je confiai le soin d'appeler ces deux corps à l'existence et d'en faire l'étude à l'un de mes élèves, M. U. MASSALSKI, qui avait à préparer sa dissertation pour l'obtention du grade

¹⁾ Voir mémoire cité, pp. 388 et suiv.

²⁾ Pour rester strictement dans la vérité expérimentale, je dirais aujourd'hui que ces produits devaient se constituer sinon totalement, au moins pour la plus grande partie de ces produits à fonction alcool primaire.

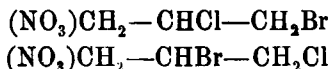
de docteur en sciences chimiques devant la Faculté des sciences de l'Université de Louvain. ¹⁾

C'est du travail de M. MASSALSKI que je me propose de faire ici un compte rendu sommaire, car j'estime que le temps ne lui a pas fait perdre l'intérêt qu'il a présenté à son origine.

Le bromure d'allyle a été fait par l'action de PBr_3 sur l'alcool allylique. A l'aide d'un tube effilé et recourbé par le bas, on fait arriver l'alcool jusqu'au fond de la masse du tribromure.

Quant au chlorure $C_3H_5.Cl$, il a été fait directement, par l'action de HCl gaz sur l'alcool allylique. L'alcool saturé de HCl est chauffé pendant quelque temps, en des ampoules scellées, au bain d'eau ²⁾.

Le mélange nitro-sulfurique transforme les chlorobromhydrines glycériques en chloro-bromo-nitrines



Ces chloro-bromo-nitrines sont des liquides incolores, insolubles dans l'eau, d'une densité 1.8 à 17° et bouillant vers 200°, sous la pression ordinaire, mais en se décomposant partiellement, avec dégagement de vapeurs nitreuses.

L'auteur a fait réagir l'acide azotique, dans le but d'obtenir les acides chloro-bromo-propioniques, soit sur les chlorobromhydrines elles-mêmes, soit sur leurs éthers nitriques.

Il a suivi les indications que l'on trouve dans le mémoire

¹⁾ Voir a) ma notice préliminaire, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XXXVII (2e série), p. 401 (1874);

b) La dissertation intitulée: Recherches sur les acides chloro-bromo propioniques isomères $C_2H_3ClBr-CO(OH)$; par URBAIN WAREG-MASSALSKI. Louvain, 1875.

²⁾ J'ajouterai à cette occasion: 1° que dans la préparation du bromure d'allyle il se forme une certaine quantité de bromure de propylène, qui s'accumule dans les résidus de la rectification de ce produit;

2° que dans la préparation du chlorure dans ces conditions, il se forme, en une quantité appréciable, de l'oxyde d'allyle $(C_3H_5)_2O$.

de M. TOLLENS concernant la préparation de l'acide bi-bromo-propionique $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CO}(\text{OH})$ à l'aide de la bi-bromhydrine glycérique $\text{C}_3\text{H}_5.\text{OH} + \text{Br}_2$ ¹⁾. Il se forme toujours dans cette opération, par suite d'une oxydation plus complète, de l'acide oxalique et une huile insoluble, d'odeur piquante, qui se constitue vraisemblablement de dérivés halonitrés du genre de la chloropirine $\text{Cl}_3(\text{NO}_2)\text{C}$.

L'oxydation étant terminée, on extrait du liquide étendu d'eau l'acide formé par l'éther. Après l'expulsion de celui-ci, il reste un liquide épais et fortement acide. L'expérience a constaté que, ni par la distillation ni par l'évaporation dans le vide, il n'était possible d'obtenir un acide chloro-bromo-propionique pur.

Pour séparer celui-ci de l'acide oxalique auquel il est mélangé, l'auteur a transformé cet acide impur en sel de baryte par BaCO_3 . L'oxalate de baryte est insoluble dans l'eau et le chloro-propionate reste dissous. On expulse le baryum par l'acide sulfurique étendu, et de la liqueur aqueuse on extrait de nouveau l'acide ainsi purifié par de l'éther dépourvu d'alcool.

Après l'expulsion de celui-ci, il reste un liquide épais qui, abandonné dans le vide sur l'acide sulfurique, se prend en cristaux.

Ces deux acides $\text{C}_2\text{H}_3-\text{ClBr}-\text{CO}(\text{OH})$ sont solides, cristallisables, aisément solubles dans l'eau, plus ou moins déliquescents, solubles dans l'alcool et l'éther. A la distillation, ils se volatilisent, mais en se décomposant notablement, avec départ abondant de HX .

Ils doivent avoir la même forme cristalline ou des formes très voisines, car une parcelle solide de l'un détermine la cristallisation de l'autre à l'état de surfusion.

Leur analyse a fourni les chiffres suivants :

¹⁾ TOLLENS et MUNDER, *Liebig's Annalen*, t. CLXVII, p. 122 (année 1873).

Acide $C_2H_3ClBr-CO(OH)$.

$C_3H_4ClBrO_2$.	Calculé %.
C	19.20
H	2.13
Br	42.67
Cl	18.93
Cl {	
Br {	61.60

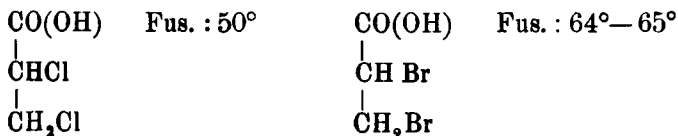
Acide α $CH_2Br-CHCl-CO(OH)$.

Trouvé %.	
C	19.87
H	2.52
Br	42.04
Cl	19.58
Cl {	
Br {	61.79 61.60

Acide β $CHCl-CHBr-CO(OH)$.

Trouvé %.	
C	20.30
H	2.46
Br	42.26
Cl	19.34
Cl {	
Br {	61.60

L'acide α fond à 35° , l'acide β à 43° . On remarquera qu'ils sont l'un et l'autre plus fusibles que les acides simples correspondants



Il en est ainsi habituellement dans les composés mixtes comme dans les alliages.

Selon l'auteur, l'action de la potasse alcoolique, pour éliminer HX, se porte sur le composant $-CH_2X$ terminal; l'acide α fournit KBr et de l'acide acrylique monochloré, tandis que l'acide β fournit KCl et de l'acide acrylique mono-bromé.

L'auteur a préparé, par l'action de HCl sur la dissolution de l'acide dans l'alcool, quelques éthers de l'acide α . Ce sont des liquides, insolubles dans l'eau, volatils sans décomposition.

$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHCl}-\text{CO}(\text{OCH}_3)$. Densité à 17° , 1.645. Eb. à 185° sous la pression de 761 millimètres.

$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHCl}-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Densité à 18° , 1.5175. Eb. à $194^\circ-195^\circ$ sous la pression ordinaire.

Les dérivés éthyliques simples correspondants sont :

$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Densité, 1.3 à 7° . Eb. vers 180° . (L. H.)

$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Densité 1.777 à 15° . Eb. $211^\circ-214^\circ$, pression 746 millimètres. (G. MÜNDER).

Sur les terpènes aliphatiques et leurs dérivés ¹⁾,

PAR M. C. J. ENKLAAR.

Première Communication.

Aperçu de la littérature.

Le groupe des terpènes aliphatiques, qui n'est connu que de date récente, se distingue de celui des autres terpènes par l'absence de soudures annulaires. Comme leur formule est $C_{10}H_{16}$, ces terpènes doivent présenter dans leur molécule trois soudures doubles. L'accumulation de ces trois doubles soudures dans une chaîne relativement courte donne à ces substances une allure très particulière, et sous plus d'un rapport une signification spéciale. Comme dérivés du méthane, ces corps sont beaucoup plus rapprochés des sucres que les autres terpènes. Les aldéhydes et les alcools de ce groupe — le citral, le citronellal, le géraniol, le linalool et le citronellol — forment pour ainsi dire avec la cétone non saturée, la méthylhepténone, une transition des sucres aux terpènes et aux dérivés du benzène, qui peut-être se réalise dans la plante.

A côté de la physiologie végétale la chimie pure aussi est intéressée dans l'étude de ce groupe. En dehors de ces terpènes on ne connaissait pas avant peu d'autres hydrocar-

¹⁾ Voir à ce sujet ma dissertation: „Over ocimeen en myrceen, eene bijdrage tot de kennis van de aliphatische terpenen” (Utrecht, Déc. 1905) et ma communication à la Koninkl. Akademie van Wetenschappen, Janv. 1906.

bures présentant trois doubles soudures dans une chaîne ouverte ¹⁾).

Nos connaissances sur ces terpènes aliphatiques en sont encore au début; l'un de ces terpènes est assez bien connu, notamment le myrcène de l'huile de Bay; c'est aussi celui qu'on obtient le plus facilement. Dans d'autres essences on a trouvé de petites quantités de terpènes aliphatiques, mais jusqu'à présent on n'est pas parvenu à les extraire à l'état pur.

VAN ROMBURGH a obtenu, à Buitenzorg, un deuxième terpène aliphatique, notamment dans l'essence de *Ocimum Basilicum*, terpène qu'il a appelé ocimène; c'est un liquide, qui possède une densité inférieure à celle des terpènes cycliques, de faible densité et d'odeur agréable, et à allures chimiques remarquables ²⁾). Il absorbe l'oxygène de l'air, même à température ordinaire, et il se transforme à son point d'ébullition, avec grande rapidité en un isomère à densité un peu plus élevée et à indice de réfraction plus élevé. Parmi les constantes physiques, le faible poids spécifique justifia la conjecture, que l'ocimène était un terpène aliphatique, tandis que l'élévation de l'indice de réfraction le distingua du myrcène, dont il se distingua aussi par l'odeur.

Il est curieux d'ailleurs que la réfraction moléculaire de l'ocimène ne correspond pas à ce que le calcul donne pour $C_{10}H_{16}|\frac{2}{3}$ VAN ROMBURGH a trouvé un excédant de 1.7.

M. VAN ROMBURGH m'a cédé l'étude de l'ocimène, étude, qui a fait l'objet de ma dissertation. Mes recherches sur cette substance m'ont bientôt conduit à une étude générale des terpènes aliphatiques.

Le seul terpène aliphatique connu, le myrcène, se rencontre

¹⁾ VAN ROMBURGH et VAN DORSTEN ont décrit un représentant de cette catégorie de substances, notamment le s-hexatriène. (Verslagen Koninkl. Akademie van Wetenschappen. Déc. 1905).

²⁾ Verslag van 's Lands Plantentuin te Buitenzorg 1899, p. 48 et Verslag Koninkl. Akademie van wetenschappen. Déc. 1900.

dans l'essence de Bay des Indes occidentales; ce terpène a été découvert par *POWER* et *KLEBER* ¹⁾, qui l'ont obtenu à l'état pur par distillation fractionnée dans le vide. L'odeur agréable caractéristique et le peu d'élévation du poids spécifique le font distinguer de tous les autres terpènes; sa réfraction moléculaire démontre la présence de trois doubles soudures, ce qui correspond complètement à ses allures chimiques. Le terpène montrait une grande instabilité, et polymérisait déjà à la température ordinaire en absorbant l'oxygène de l'air; il donnait par oxydation un peu d'acide succinique, tandis que la quantité absorbée de brome montrait l'existence de trois doubles soudures, quoiqu'un produit cristallisé d'addition n'ait pu être isolé. Sous l'influence de l'acide acétique sulfurique, (méthode de *BERTRAM*), il se produit un alcool à odeur de bergamote, que *POWER* et *KLEBER* ont pris pour du linalool en raison de sa transformation en citral par oxydation.

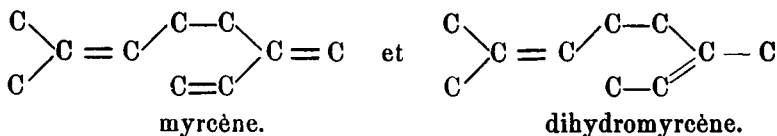
Parmi les auteurs qui ont ensuite étudié ces corps, il faut citer en premier lieu *SEMMLER*; se conformant à la théorie de *THIELE*, ce chimiste a recherché, quels terpènes contenaient un système conjugué de doubles liaisons ²⁾. Seul le phellandrène, parmi les terpènes cycliques, en contient; de même que le phellandrène, le myrcène absorbe deux atomes d'hydrogène, et il se produit un dihydromyrcène, liquide à odeur agréable, contenant dans sa molécule encore deux doubles soudures, et absorbant quatre atomes de brome sans donner toutefois naissance à un bromure cristallisé. Par oxydation il se forme de l'acide lévulinique et une dicétone de la formule:



Cette réaction, mise en rapport avec la formation d'acide succinique par oxydation, aux dépens du myrcène a conduit *SEMMLER* à établir les formules suivantes:

¹⁾ *Pharm. Rundschau* (New York), 1895, n°. 18.

²⁾ *Ber.* **34**, 3122 (1901) et *Ber.*, **36**, 1033 (1903).



Dans ses recherches sur le caoutchouc, HARRIES ¹⁾ a étudié les produits de polymérisation du myrcène. En chauffant ce terpène à 300° C en tubes scellés, il a obtenu un liquide, qui contenait des polyterpènes, qui d'après HARRIES devaient être identiques avec le caoutchouc ou très rapprochés de cette substance. Il a préparé aux dépens des polyterpènes, ainsi qu'aux dépens du caoutchouc, les mêmes nitrites; les propriétés physiques du polymyrcène et du caoutchouc diffèrent cependant. Plus tard HARRIES a abandonné ces comparaisons.

BARBIER ²⁾ a fait des recherches sur l'alcool qui se produit au cours de l'hydratation du myrcène, le myrcénol; les résultats obtenus sont en complet désaccord avec ceux de POWER et KLEBER et de SEMMLER. J'espère moi-même pouvoir bientôt publier des travaux spéciaux sur les alcools, qui se rapportent aux deux terpènes, le myrcène et l'ocimène ³⁾.

Pour compléter cet exposé, je dois encore signaler que les alcools terpéniques aliphatiques, le géraniol et le linalool, donnent facilement des terpènes, par soustraction d'une molécule d'eau, mais qu'il se produit de la sorte des mélanges de terpènes cycliques et aliphatiques, dont les derniers n'ont pu être isolés parce qu'ils ne forment pas de combinaisons cristallisées.

SEMMLER ⁴⁾ a fractionné un tel mélange, obtenu en chauffant le géraniol avec de l'hydrosulfate de potassium; il a extrait un anhydrogéraniol à constantes suivantes:

¹⁾ Ber., **35**, 3256 (1902).

²⁾ Bull. Soc. chim. [3] **25**, 687 (1901).

³⁾ Les résultats préliminaires de mes recherches sur ce sujet ont déjà été communiqués dans les „Verslagen der Koninkl. Akademie van Wetenschappen”, Janv. 1906.

⁴⁾ Ber., **24**, 682 (1891).

Poids spécifique₂₀
0.823.

n_{d20}
1.488.

Point d'ébullition
173°—176°.

Il existe aussi un anhydrolinalool.

La faible densité et la réfraction moléculaire qui lui correspond sont les principales données qui permettent d'établir le caractère aliphatique. (L'anhydrogéraniol absorbe aussi d'après SEMMLER six atomes de brome ou de l'hydrogène).

Enfin il convient encore d'ajouter que d'après CHAPMAN ¹⁾ l'essence de houblon contient du myrcène en assez grande quantité. Au même lieu CHAPMAN émet l'idée, que l'ocimène de VAN ROMBURGH ne serait que du myrcène. Dans l'exposé qui va suivre, je vais établir si cette idée se justifie.

Recherches personnelles.

Examen et purification de l'ocimène. L'ocimène, que j'ai utilisé, présente les constantes établies par VAN ROMBURGH. J'ai suivi la méthode de cet auteur pour la préparation de l'ocimène aux dépens de l'essence.

L'essence de *Ocimum Basilicum* (selasih besar) que j'ai utilisée présentait les constantes suivantes:

Densité₂₀
0.949.

n_d
1.4894.

Rotation au-tube de 200 millim.
29° 40' à gauche.

Par un courant de vapeur on peut séparer facilement le tiers de l'essence, contenant presque tout l'ocimène et une partie de l'eugénol et du sesquiterpène, substances que VAN ROMBURGH a signalées parmi les constituants de l'essence. L'eugénol a été éliminé du distillat par des lavages répétés au moyen de soude caustique à 5%, après quoi j'ai fractionné dans le vide; j'ai obtenu ainsi l'ocimène bouillant de manière constante à 81° sous 30 millim. de

¹⁾ Journ. of the Chem. Soc. Trans. 67, 54 (1895) et 83, 505 (1903).

pression, surtout quand il a été débarrassé préalablement, par une distillation sur du sodium, de faibles traces de substances oxygénées.

L'ocimène ainsi purifié présente les constantes suivantes:

Densité à 15° C.	$n_{D_{15}}$
0.8031.	1.4857.

tandis que VAN ROMBURGH a trouvé les valeurs:

Densité à 15° C.	n_D
0.801.	1.4861.

Analyse:

0.2707 gr. d'ocimène ont donné 0.8765 gr. CO₂ et 0.2945 gr. H₂O.

Trouvé: C = 88.29%; H = 12.08%.

Calculé pour C₁₀ H₁₆: C = 88.24%; H = 11.76%.

L'ocimène absorbe, comme je l'ai dit plus haut, de l'oxygène aux dépens de l'air, et se transforme ainsi en une résine jaune. Quand la matière est préservée contre le contact de l'air, elle est stable à la température ordinaire. Conservée pendant une période de quatre ans dans un climat tropical, il maintient de manière presque constante son indice de réfraction.

L'ocimène est très pur, car la méthode de séparation la plus perfectionnée que je pouvais appliquer, notamment le fractionnement dans le vide par l'appareil de LADENBURG, ne m'a pas permis de modifier les constantes trouvées; pour trois portions consécutives j'ai trouvé les constantes suivantes:

$$n_D = 1.4857 \qquad n_D = 1.4855 \qquad n_D = 1.4857$$

Les recherches suivantes établiront encore sous plus d'un rapport la pureté de l'ocimène.

Mes investigations ont tout d'abord porté sur l'obtention de dérivés cristallisés, jusqu'à présent inconnus pour les terpènes aliphatiques; l'ocimène, traité par le brome, le chlorure de nitrosyle etc., selon la méthode connue de WALLACH, ne m'a pas donné de dérivés cristallisés.

Oxydation par le permanganate de potassium. L'agent d'oxydation classique, le permanganate de potassium en solution alcaline, agit d'une toute autre manière qu'à l'égard de terpènes cycliques: l'ocimène est complètement décomposé par oxydation, même par de faibles quantités de permanganate en solution aqueuse. Si des glycols, contenant un nombre égal d'atomes de carbone dans la molécule, prennent naissance, ils sont de suite décomposés; il se produit beaucoup d'acide acétique et des acides gras plus élevés, de l'acide oxalique, de l'acétone, dont on peut démontrer la présence par la réaction de l'iodoforme et par la transformation en p-nitrophénylhydrazone à point de fusion 148°; il se produit aussi d'autres acides caractéristiques, mais tout au plus en très faibles quantités, même quand on oxyde de grandes quantités d'ocimène. Des substances à rendement si faible ne constituent pas un matériel utilisable pour établir une formule, et peuvent s'être formées au cours de réactions accessoires. TIEMANN a trouvé un processus analogue d'oxydation pour l'irone, et la décomposition de la molécule ne permit pas d'arriver à une conclusion.

J'ai repris néanmoins l'étude de l'oxydation de l'ocimène par le permanganate, mais en dissolvant cette substance dans l'acétone. L'oxydation est alors beaucoup plus modérée; 10 gr. d'ocimène ne décolorent guère plus que 90 gr. de permanganate. Puis la décoloration s'arrête, même lorsque le liquide est abandonné longtemps au repos. La grande quantité utilisée d'acétone (j'ai employé 5 litres) s'oppose cependant à la séparation par fractionnement des produits de l'oxydation, qui semblent être volatils.

Le bioxyde de manganèse précipité contient une petite quantité de sels organiques, parmi lesquels j'ai pu reconnaître les sels des acides acétique et oxalique, mais aucune trace des acides gras plus élevés qui se recontraint dans la solution aqueuse. En outre j'ai trouvé une petite quantité d'acides non volatils, des glycols et des acides glycoliques, qui rendaient la séparation plus difficile.

J'ai alors oxydé les glycols à nouveau au moyen de l'eau oxygénée; au moyen du peroxyde d'hydrogène à 30 % de MERCK j'ai obtenu une oxydation très vive, avec production d'anhydride carbonique, d'acétone, d'acide acétique et d'un acide non volatil, dont le sel d'argent avait la composition du malonate d'argent:

0.1378 gr. de substance ont donné 0.0568 gr. CO_2 et 0.0183 gr. H_2O .

Trouvé: C 11.2 %; H 1.2 %.

Calculé pour $\text{Ag}_2 \text{C}_3 \text{O}_4$: C 11.3 %; H 0.6 %.

Je possédais trop peu de substance pour faire une recherche plus approfondie.

D'ailleurs, quand l'oxydation atteint le même degré, qu'il atteint chez l'ocimène, j'estime la méthode d'oxydation peu sûre pour déduire la formule, c'est ainsi, que l'oxydation du citral par une solution aqueuse de permanganate de potassium a donné à TIEMANN et SEMMLER quantitativement de l'acide lévulinique; avec l'ozone HARRIES n'a obtenu que des traces d'aldéhyde lévulinique et en même temps une toute autre aldéhyde ou dicétone. Dans l'établissement des formules de structure il faut donc agir avec beaucoup de prudence, quand on veut se baser sur des essais d'oxydation lorsque les glycols ne peuvent pas être isolés.

Hydrogénation. L'hydrogénation de l'ocimène donne des résultats plus importants. SEMMLER a obtenu un dihydromyrcène en hydrogénant le myrcène par le sodium et l'alcool éthylique. Avec autant de facilité que le myrcène l'ocimène absorbe deux atomes d'hydrogène dans les mêmes conditions. J'ai dissous 30 gr. d'ocimène dans 150 gr. d'alcool absolu, et j'ai introduit dans le ballon muni d'un réfrigérant ascendant, et pendant un court espace de temps, 30 gr. de sodium. Quand la réaction était terminée, j'ai traité par de l'eau, extrait par de l'éther, distillé l'éther, et puis distillé l'hydrocarbure restant sur du sodium métallique.

J'ai obtenu ainsi le dihydro-ocimène, liquide très mobile d'odeur agréable, dont les constantes ont les valeurs suivantes:

Densité ₁₅	Nd ₁₇	Nd ₁₉	p. d'ébull. à 761 millim.
0.7792	1.4507	1.4497	166°—168°

L'analyse conduit à la formule C₁₀ H₁₈:

0.2130 gr. de substance ont donné 0.680 gr. CO₂ et 0.2543 gr. H₂O.

Trouvé: C 87.05 %; H 13.26 %.

Calculé pour C₁₀ H₁₈: C 86.97 %; H 13.03 %.

Le dihydro ocimène est complètement réfractaire à une hydrogénation ultérieure par le sodium et l'alcool; une deuxième hydrogénation ne modifie pas les constantes. Par distillation dans le vide dans le flacon de LADENBURG, je ne suis pas parvenu à dédoubler le dihydro-ocimène en deux fractions différentes; j'ai trouvé comme indice de réfraction:

1.4494 pour la première fraction

1.4497 pour la deuxième fraction.

Le dihydro-ocimène diffère beaucoup de l'ocimène, comme le montre le tableau suivant:

Substance.	Densité.	Nd ₁₇	Point d'ébull. à 30 millim. de pression.
Ocimène	0.8031	1.4857	81°
dihydro-ocimène	0.7792	1.4502	75°

La modification dans les constantes va de pair avec les changements dans les allures chimiques; les propriétés spéciales de l'ocimène ont disparu; l'absorption de l'oxygène commence seulement lorsque le contact a été établi pendant quelques jours; l'ébullition ne produit pas de décomposition. L'addition de brome se fait sans la moindre formation d'acide bromhydrique; le liquide huileux qui prend naissance dépose après quelques heures un bromure cristallin dont je parlerai plus tard. L'oxydation au moyen du permanganate donne un glycol sirupeux qui par oxydation subséquente conduit à de l'acétone, de l'acide acétique et un peu d'acide lévulinique.

Si l'on compare les propriétés précédentes avec celles que signale SEMMLER au sujet du myrcène et du dihydromyrcène, notamment pour les constantes :

Substance.	Poids spécifique.	N _d	Point d'ébullition.
myrcène	0.801 à 20° C.	1.467	171° —172°
dihydromyrcène .	0.7802	1.4501	171°,5—172°,5.

on constate, que le point d'ébullition du myrcène et du dihydromyrcène ne diffèrent pas, tandis que dans le cas de l'ocimène la différence analogue comporte au moins 6° C. De plus le dihydro-ocimène donne un composé bromé additionnel cristallin, ce que le dihydromyrcène ne fait pas selon SEMMLER. Il était donc rationnel de conclure, ainsi que je l'ai fait dans la communication préliminaire ¹⁾ de ce travail, que les deux hydrocarbures dihydromyrcène et dihydro-ocimène ne doivent pas être considérés comme étant identiques. Plus tard j'ai cru, en me basant sur d'autres phénomènes, que l'identité était un fait réel, et j'ai répété alors les expériences de SEMMLER au sujet de l'hydrogénation du myrcène. J'ai commencé par extraire la substance de l'huile de Bay, par fractionnement; d'accord avec les autres expérimentateurs, j'ai obtenu un produit optiquement inactif, présentant les constantes suivantes:

poids spécifique à 15° C.	n _D ₁₉	point d'ébullition à 760 mm.
0.8013	1.4700	166° ²⁾ .

Par hydrogénation, j'ai transformé ce produit en dihydro-

¹⁾ Versl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Mars 1904. SEMMLER mentionne les mêmes constantes dans son livre „Die ätherischen Öle nach ihren chemischen Bestandteilen unter Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung. Voir Teil I, p. 368.

²⁾ L'indication de 171° par SEMMLER pour le point d'ébullition est probablement une erreur, car d'autres auteurs signalent aussi un point d'ébullition de 166°.

myrcène, présentant des constantes qui ne concordaient pas toutes avec celles de SEMMLER. J'ai trouvé :

poids spécifique à 15° C.	n_{D17}	point d'ébullition à 761 mm.
0.7852	1.4514	166°—168°.

Les différences entre le dihydro-ocimène et le dihydro-myrcène semblaient donc disparaître presque totalement; l'identité des deux hydrocarbures, déjà probable, est devenue certitude après la bromuration du dihydromyrcène, qui a donné aussi un bromure cristallin qui est identique avec le bromure obtenu aux dépens du dihydro-ocimène.

Le tétrabromure du dihydromyrcène et du dihydro-ocimène. J'ai dissous les hydrocarbures dans l'acide acétique glacial refroidi par de la glace, et j'ai traité la solution par le brome. Il se produit des colorations allant du violet au brun, qui rendent difficile l'observation de la fin de la réaction. En général j'ai ajouté la quantité calculée de brome, j'ai versé le produit de la réaction dans un excès d'eau, je l'ai dissous dans l'éther, lavé dans une solution de carbonate de sodium, puis laissé cristalliser de l'éther dans un cristallisateur. Dans le cas du dihydro-ocimène le bromure cristallise en général de suite ou après quelques heures; dans le cas du dihydro-myrcène j'ai seulement pu obtenir des cristaux lorsque l'évaporation de la solution étherée était accélérée, en ayant soin de fortement refroidir et d'amorcer la cristallisation.

J'ai ensuite essoré la masse cristalline et puis je l'ai fortement comprimée entre des feuilles de papier à filtrer. J'ai obtenu comme rendement en cristaux secs 12 à 13 % dans le cas du dihydro-ocimène, et 10 % dans le cas du dihydromyrcène. En répétant la cristallisation aux dépens de l'alcool méthylique j'ai obtenu finalement des cristaux blancs de neige, présentant un point de fusion de 88°; par cristallisation subséquente ce chiffre n'a pu être modifié.

L'analyse du tétrabromure de dihydro-ocimène a donné les résultats suivants:

0.1654 gr. de subst. ont donné 0.1580 gr. CO_2
et 0.058 gr. H_2O .

0.1569 gr. de subst. ont donné 0.2571 gr. AgBr.

Trouvé: C 26.05 %; H 3.89 %; Br 69.99 %.

Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Br}_4$: C 26.20 %; H 3.93 %; Br 69.86 %.

Une détermination du poids moléculaire d'après la méthode de BECKMANN a donné les résultats suivants : 1.2118 gr. de de bromure, dissous dans 21.888 gr. d'acétone, conduisent à une élévation du point d'ébullition de 0.212, d'où:

poids moléculaire trouvé = 443

calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Br}_4$ = 458.

L'analyse du bromure de dihydromyrcène a donné les résultats suivants:

0.2536 gr. de substance donnent 0.4155 gr. AgBr.

Trouvé: Br = 69.71 %;

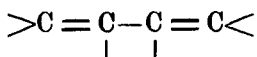
Calculé: Br = 69.86 %.

En même temps que ce bromure on obtient encore d'autres cristaux, à point de fusion plus bas, en plus grande quantité dans le cas du dihydro-ocimène que dans le cas du dihydromyrcène. Je ne les ai pas encore étudiés; ils pourraient bien être constitués par des bromures stéréo-isomères.

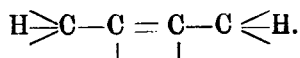
J'ai pu démontrer l'identité des deux bromures en fondant des mélanges en proportions pondérales différentes; j'ai trouvé toujours 88° comme point de fusion. J'ai en outre déterminé la solubilité du tétrabromure de dihydroocimène dans l'alcool méthylique, solubilité qui ne varie guère par addition de tétrabromure de dihydromyrcène. J'ajouterai encore, concernant les propriétés chimiques de cette substance, qu'en la chauffant à l'ébullition avec des alcalis, elle perd les éléments de l'acide bromhydrique, et donne une huile presque exempte de brome, dont l'odeur rappelle celle de la menthe poivrée. Je n'ai pu encore étudier cette huile de plus près.

L'identité des deux bromures conduit directement à

celle du dihydromyrcène et du dihydro-ocimène, et démontre la présence de deux doubles soudures dans la molécule; elle jette aussi quelque lumière sur les formules de structure du myrcène et de l'ocimène. En hydrogénant avec de l'alcool et du sodium, le système conjugué



est transformé par absorption de deux atomes d'hydrogène en le système suivant:



D'après les travaux de BAEYER, FITTIG, SEMMLER, THIELE et d'autres, l'hydrogénation ne peut se faire qu'au système conjugué, tandis que des soudures annulaires y sont en général réfractaires. Il faut donc que dans le myrcène comme dans l'ocimène il existe des systèmes conjugués. Il est de grande importance de constater que des terpènes différents conduisent par hydrogénation à des dérivés dihydrogénés identiques.

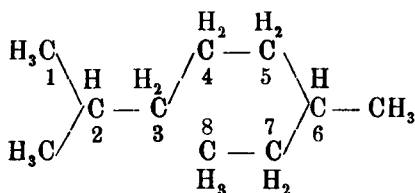
La différence entre les terpènes réside jusqu'à présent seulement dans les constantes physiques et dans la transformation de l'ocimène, sous l'influence de la chaleur, en un isomère. Quoique la différence est bien manifeste, malgré l'identité des dihydrotétrabromures, j'ai trouvé nécessaire de l'établir encore d'avantage en préparant des dérivés cristallisés. Je n'y suis toutefois pas arrivé par les méthodes habituelles, mais bien en me servant du procédé de BERTRAM, au moyen d'acide acétique glacial sulfurique. J'ai obtenu ainsi les alcools myrcénol et ociménol, dont le premier était déjà connu. Le deuxième est un nouveau alcool, que j'ai nommé ociménol. J'ai pu caractériser ces alcools par les points de fusion de leurs phényluréthanes cristallisés.

L'uréthane du myrcénol fond à 68°, celui de l'ociménol à 72°. Un mélange des deux substances fond à 60°—62°. Mêlés avec l'uréthane du linalool, fondant à 65°, les

cristaux ont présenté respectivement des points de fusion de 62° — 64° et de 51° — 53° . Ce procédé permet donc d'établir une différence entre les terpènes.

Il me restait encore à expliquer l'identité des dérivés hydrogénés, ce qui pouvait se faire facilement en mettant les faits que j'ai signalés en rapport avec la règle de l'hydrogénation d'un système conjugué.

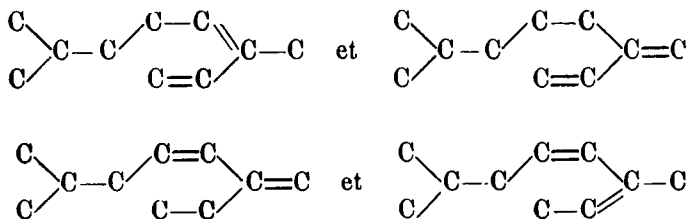
La formation de bromures identiques aux dépens du dihydromyrcène et du dihydro-ocimène conduit à admettre que dans les deux terpènes se trouve le même squelette carboné. Il a été établi que le myrcène est un dérivé du diméthyl-2-6-octane :



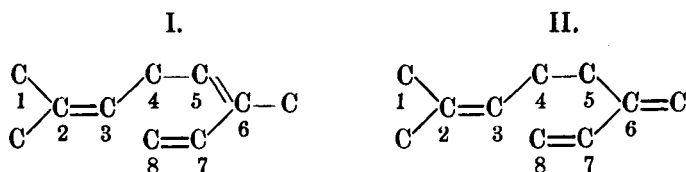
Le myrcène est en effet transformable en citral dont l'enchaînement des atomes de carbone a été établi par synthèse, et en dipentène, un dérivé du p cymol.

Par conséquent l'ocimène est aussi un dérivé de ce même hydrocarbure, qui est probablement l'hydrocarbure fondamental de tous les terpènes et les campbres aliphatiques, connus jusqu'à présent.

Divers triènes, dérivés du diméthyl-2-6-octane, ne peuvent donner par hydrogénation des diènes identiques, que lorsqu'ils renferment des systèmes conjugués partiellement correspondants; deux paires seulement sont possibles, notamment



De plus il faut que la troisième double soudure prenne la même position dans les formules des deux composés, et ne soit pas conjuguée, car autrement deux composés dihydrogénés ou un composé tétrahydrogéné devraient très probablement se former. Si maintenant nous mettons en rapport les résultats les plus simples de l'oxydation de l'ocimène et du dihydro-ocimène, notamment la forte production de l'acétone au cours de l'oxydation, et le fait que la formation des acides gras supérieurs peut être empêchée par l'emploi d'agents oxydants faibles, il reste pour l'ocimène et le myrcène les formules suivantes :



Sur la formation d'un peu d'acide succinique aux dépens du myrcène et sur la formation probable d'acide malonique aux dépens de l'ocimène, nous pouvons nous baser pour donner au myrcène la formule II, que SEMMLER lui a d'ailleurs attribuée. Il reste pour l'ocimène la formule I, conclusion à laquelle mes résultats d'oxydation m'avaient déjà conduit.

L'étude plus approfondie des phénomènes que présente l'ocimène à son ébullition, donne aussi des indications intéressantes, qui permettent de faire un choix entre les deux formules.

VAN ROMBURGH a trouvé que l'ocimène se décompose rapidement, quand il est chauffé à l'ébullition. Si l'on fractionne le liquide après l'avoir fait bouillir pendant quelques heures au réfrigérant ascendant dans un courant d'anhydride carbonique, on obtient un autre terpène bouillant à 192°, et qui possède de toutes autres constantes, notamment :

	Poids spécifique.	nd	p. d'ébullition.
Isomère	0.818	1.536	192°
Ocimène	0.801	1.4861	172°

Les résultats de l'analyse et la détermination de la densité de vapeur d'après la méthode HOFMANN conduisent à la formule $C_{10}H_{16}$. Ce terpène absorbe aussi de l'oxygène aux dépens de l'air et même de manière très active.

Au sujet de l'action de la chaleur sur l'ocimène, il faut mentionner les particularités suivantes. Lorsqu'on chauffe 100 gr. de cette substance dans un courant d'anhydride carbonique et au réfrigérant ascendant, en plongeant un thermomètre dans le liquide même, on constate que le thermomètre ne se maintient, au début de l'ébullition, qu'un instant, pas une minute, au même point $172^{\circ}5\text{ C}$; puis il se met à monter régulièrement de la manière suivante:

Temps		Point d'ébullition
3 heures	7 minutes.	$172^{\circ},5$
3	" 9 "	175°
3	" 10 "	177°
3	" 16 "	180°
3	" 40 "	190°

J'ai alors arrêté l'ébullition et fractionné le liquide dans le vide; ce liquide contenait environ 82 parties de l'isomère, 4 parties de produits à point d'ébullition plus bas, et 14 parties de produits à ébullition plus élevée. Après quelques fractionnements on obtient l'isomère à point d'ébullition constante. Les constantes exactes sont les suivantes:

Densité _{16°}	nd _{16°}	p. d'ébull. à 12 mm. de pression.	p. d'ébull. à 24 mm. de pression.
0.8172	1.5296	81°	95°

A 750 mm. de pression le liquide commence à bouillir à 188° ; le point d'ébullition n'est cependant pas constant et s'élève lentement. Après quelques heures de chauffe le produit s'est complètement transformé en substances à point d'ébullition élevé. Si l'on fractionne à pression ordinaire, le liquide distille à environ 192° .

L'analyse de l'isomère a donné les résultats suivants:

0.2280 gr. ont donné 0.7362 gr. CO_2 et 0.2500 gr. H_2O .

Trouvé: C 88.12 %; H 12.17 %.

Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$: C 88.24 %; H 11.76 %.

L'addition de brome et d'autres agents n'a donné que des produits fortement colorés et sirupeux.

La manière dont cette substance se comporte m'a fait supposer que ce terpène est bien de nature aliphatique; la réfraction moléculaire montre une plus grande divergence que pour l'ocimène. Comment peut-on expliquer la curieuse transformation de l'ocimène en un autre terpène aliphatique? La réponse à cette question est la suivante.

La formule provisoire, adoptée p. 171 pour l'ocimène, se distingue très nettement sous un seul rapport de la formule admise pour le myrcène, notamment par la présence de la double soudure dans la position 5, qui forme un système asymétrique avec les atomes et les groupes d'atomes qui y sont reliés. Un tel système peut d'après la théorie de VAN 'T HOFF et LE BEL donner lieu à une isomérisie géométrique. La manière de se comporter de l'ocimène et de son isomère fait penser sérieusement à une isomérisie de ce genre. Les isomères géométriques se transforment en effet aisément l'un dans l'autre sous l'influence de la chaleur; c'est ainsi que l'acide fumarique et ses homologues se transforment par la chaleur en acide maléique et ses homologues. WISLIZENUS a trouvé que les deux bromobutylènes se transforment par distillation en un mélange des deux isomères, mélange qui contient 83—84% de l'un et 16% de l'autre. De plus le changement des constantes, au passage de l'un des isomères à l'autre, semble se faire toujours dans le même sens¹⁾. Le point de fusion s'élève de même que le point d'ébullition et le poids spécifique. Pour les constantes

¹⁾ Voir WERNER, Lehrbuch der Stereoisomerie, p. 211.

de l'ocimène et de son isomère, la différence est la suivante:

	Densité.	$n_{D,18}^{\circ}$	p. d'ébull. à 30 mm. de pression.
Isomère	0.8182	1.5296	81°
Ocimène.	0.8030	1.4857	64°

L'existence de l'isomérisation géométrique peut être démontrée par l'hydrogénation qui doit donner le même dihydro-ocimène. L'hydrogénation de l'isomère, un produit aux constantes suivantes:

Densité à 15°.	$n_{D,15}^{\circ}$	p. d'ébull. à 750 mm. de pression.
0.8182	1.5296	188°

conduit à un hydrocarbure aux constantes suivantes:

Densité à 15°.	$n_{D,15}^{\circ}$	p. d'ébull. à 761 mm. de pression.
0.7793	1.4555	167°—168°

dont la composition, d'après le résultat de l'analyse, est exprimée par la formule $C_{10}H_{18}$.

0.2355 gr. ont donné 0.7503 gr. CO_2 et 0.2742 gr. H_2O .

Trouvé: C 86.96 %; H 12.94 %.

Calculé pour $C_{10}H_{18}$: C 86.97 %; H 13.03 %.

Les constantes sont donc profondément modifiées par l'hydrogénation, tandis que les grandes différences entre l'ocimène et son isomère ont presque complètement disparu. Le dihydroisomère ne donne toutefois par bromuration aucun bromure cristallisé. Pour le dihydromyrcène j'ai pu constater que de petites impuretés pouvaient totalement empêcher la cristallisation du bromure. Puisque tout le poids de la démonstration de l'identité devait reposer sur la concordance des constantes physiques, j'ai consacré à cette détermination des soins tout particuliers. Par des fractionnements répétés, j'ai réussi à obtenir un produit présentant les constantes suivantes:

	Poids spécifique	$n_{D,17}^{\circ}$	p. d'ébullition.
dihydro-isomère	0.7793	1.4516	166°—168°
dihydro-ocimène	0.7792	1.4507	166°—168°.

Quoique ce produit ne se laisse pas transformer en un bromure cristallin, la concordance ne laisse aucun doute sur l'identité.

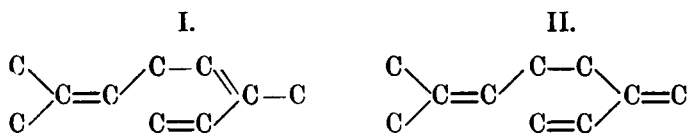
Durant le fractionnement j'ai observé que l'isomère peut être plus complètement purifié; en opérant dans un appareil de LADENBURG, j'ai constaté que les constantes se modifient encore de manière appréciable. Les constantes suivantes ont les meilleures garanties d'exactitude:

Densité 15°.	$n_{D_{21}}$	réfraction moléculaire.
0.8133	1.5447	53.25.

La réfraction moléculaire ne diffère pas moins de 6.31 avec celle que l'on calcule d'après la formule de BRÜHL, une valeur qui, surtout pour un hydrocarbure, n'a pas encore été observée.

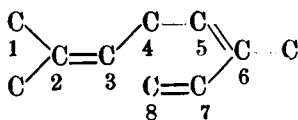
Les résultats et les raisonnements précédents élèvent l'existence de l'isomérisie géométrique, dans le cas qui nous occupe, au-dessus de toute espèce de doute.

Dans les pages précédentes je suis déjà arrivé à la conclusion que, dans la formule de structure du diméthyl-2-6-octane, deux paires de triènes pouvaient seulement donner des diènes identiques. J'ai admis en outre pour l'ocimène et le myrcène les formules suivantes:

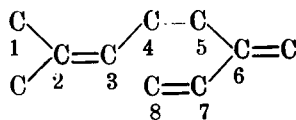


Puisque trois triènes différents ont donné le même produit hydrogéné, il est nécessaire d'étendre les raisonnements aux formules dans l'espace. La formule I peut se rapporter à deux stéréo-isomères; la formule II ne le peut pas.

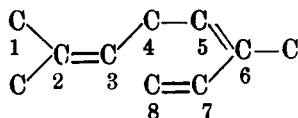
Par contre l'existence de l'isomérisie géométrique exige la présence d'une double soudure asymétrique, de sorte qu'en somme le choix dont est question p. 171 peut se faire avec grande certitude. Les formules deviennent ainsi:



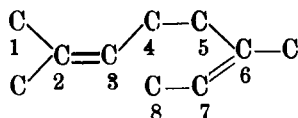
ocimène.



myrcène.

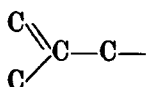


isomère ou allo-ocimène.

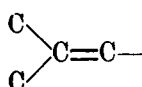
dihydro-ocimène et
dihydromyrcène.

A l'isomère de l'ocimène j'ai donné le nom de **allo-ocimène**.

Dans les formules que j'ai établies, il y a encore quelque chose de douteux, notamment la position de la 3e double soudure non conjuguée. Je lui ai donné la position 2 à cause de la formation d'acétone dans l'oxydation de ces substances. Il résulte cependant des recherches de BOUVEAULT ¹⁾, de HARRIES et RODER ²⁾, de TIEMANN et SCHMIDT ³⁾ sur le rhodinal et le citronellal, que les systèmes suivants peuvent parfois donner avec le permanganate des produits identiques d'oxydation ⁴⁾.



et



SEMMER, dans son livre „Die Ätherischen Öle”, est d'avis que ces variations dans l'oxydation doivent être attribuées à la présence des deux systèmes dans les substances oxydées; ces formes devraient en général se trouver à côté l'une de l'autre, comme ortho- et pseudoformes, et se trans-

¹⁾ Bull. Soc. chim., **23**, 458, (1900).

²⁾ Ber. **35**, 3557 (1902).

³⁾ Ber. **29**, 923 (1896).

⁴⁾ HARRIES. Lehrbuch der Org. Chemie de V. MEIJER et P. JACOBSON, I, p. 754, 431, etc.

former l'une dans l'autre sous l'influence de divers agents. J'admets pour le myrcène la possibilité de cette hypothèse, mais je crois, que l'ocimène est trop pur, pour être considéré comme un mélange.

Les autres propriétés de l'allo-ocimène s'accordent complètement avec la formule établie. Il se comporte de manière toute autre avec l'acide acétique glacial sulfurique; il ne se produit pas d'alcool comme l'ociménol; l'acide sulfurique transforme très rapidement l'allo-ocimène en un produit, qui se sépare de la solution acétique sous la forme d'une huile. Si on fractionne le produit de la réaction, on constate que la plus grande partie de l'allo-ocimène est décomposée en un liquide qui ne bout pas encore à 200° à 19 mm. de pression, probablement un di- ou un triterpène. La plus petite partie (10%) distille à 76°—90° sous une pression de 19 millim., et ne renferme plus d'allo-ocimène, mais seulement l'ocimène ordinaire. Enfin j'ai obtenu une fraction à constantes suivantes:

	densité à 20°	Nd ₁₉	p. d'ébull. à 21 mm. de press.
	0.809	1.4863	79°—81°
et pour l'ocimène	0.797	1.4857	79°—81°

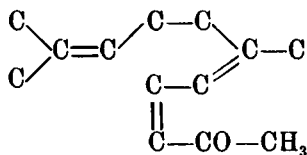
En chauffant et en fractionnant ensuite, il se produit de nouveau de l'allo-ocimène aux dépens du liquide obtenu. La petite portion du distillat bouillant de 187° à 197° a les constantes suivantes:

	poids spécifique à 20°	Nd ₂₀
	0.816	1.5188
tandis que l'allo-ocimène présente:	0.813	1.5286

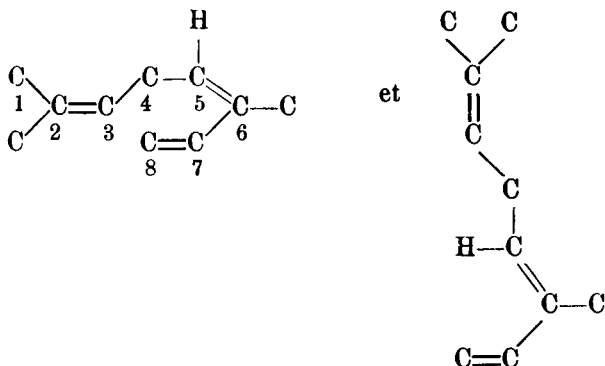
Dans un deuxième essai, j'ai obtenu de nouveau une première portion ayant les constantes de l'ocimène. Comme les quantités obtenues ne sont pas grandes, on pourrait penser que dans l'allo-ocimène il y a encore un peu d'ocimène présent et que l'ocimène ne se produit donc pas par

la réaction. Cela n'est cependant pas admissible, parce que l'allo-ocimène employé a été soigneusement fractionné et présentait un point d'ébullition tout à fait constant. Il est donc peu probable qu'il contienne encore 10% d'un produit bouillant à 16° de moins. Quand on fractionne pendant longtemps, on obtient d'autres produits à l'état de mélange, mais pas d'ocimène, ainsi qu'il résulte de la modification des constantes par hydrogénation.

Je crois donc pouvoir admettre que l'allo-ocimène se transforme en ocimène sous l'influence de l'acide sulfurique dilué. Cette constatation concorde complètement avec la théorie. Les isomères géométriques se transforment ainsi les uns dans les autres, notamment sous l'influence des acides et des halogènes. Il me semble que la manière singulière dont se comporte l'ocimène peut bien être attribuée à la présence de la double soudure asymétrique. La tendance particulière de l'ocimène à absorber de l'oxygène et à se décomposer rapidement sous l'influence des acides peut provenir d'un état spécial de tension qui règne dans la molécule des combinaisons éthyléniques. Cela se manifeste aussi dans les divergences dans la réfraction moléculaire. Une seule substance, notamment l'irone s'en rapproche; la formule de structure de ce corps présente d'analogie avec celle de l'ocimène :



La situation réciproque des doubles soudures semble aussi avoir beaucoup d'influence, ainsi qu'il résulte de la différence entre les deux ocimènes. Dans la formule stéréochimique, la distance de ces doubles soudures devient probablement différente comme il est démontré par les formules suivantes :



Il est impossible actuellement d'établir laquelle de ces formules appartient à l'ocimène et à l'allo-ocimène. Cette différence de structure est probablement parallèle à celle de la dispersion; ou bien la seconde est produite par la première. Pour l'allo-ocimène on peut déjà constater à l'oeil nu que la dispersion est considérable; une fiole pleine de la substance montre, quand on l'expose à la lumière, un jeu intense de couleurs. J'espère entreprendre un travail plus approfondi sur cette dispersion et sur les rapports entre la dispersion et les phénomènes de cis- et de transisomérisation. On a jusqu'à présent très rarement rencontré des cas d'isomérisation géométrique dans les hydrocarbures; on n'en connaît que deux qui le présentent, notamment le triméthyléthylène et le stilbène. Au point de vue théorique, l'existence de cette isomérisation chez les hydrocarbures n'est pas sans intérêt; on ne peut se servir ici des hypothèses, comme celle d'Anschütz et d'autres, au sujet de la structure des acides fumarique et maléique.

Il est curieux de constater que l'on n'a jamais trouvé, dans la série des terpènes, aucun cas d'isomérisation géométrique provoqué par la soudure éthylénique; l'étude des terpènes aliphatiques en a pour la première fois fait connaître des exemples. Le manque de soudure annulaire semble avoir donné à la nature l'occasion de former un isomère géométrique labile, sans le moindre mélange d'une autre forme.

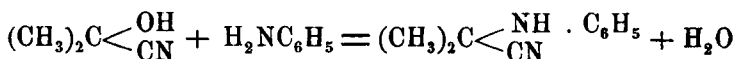
Utrecht, Août 1906.

Lab. d. ch. org. d. l'Univ.

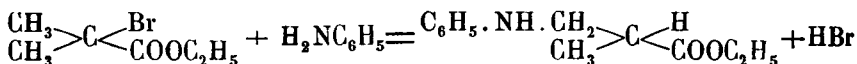
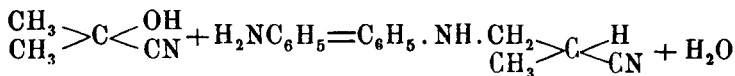
**Sur le nitrile α -anilido-isobutyrique et
quelques-uns de ses dérivés,**

PAR M. A. MULDER.

FERD. TIEMANN ¹⁾ a obtenu en 1882 par la condensation de l'aniline avec la cyanhydrine acétonique un nitrile anilido-isobutyrique. Il considérait ce corps, ainsi que l'amide et l'acide correspondants qu'il préparait, comme des dérivés α de l'acide isobutyrique.



Plus tard C. A. BISCHOFF ²⁾, se basant sur les résultats obtenus par la condensation de l'éther éthylique de l'acide α -bromo-isobutyrique avec l'aniline, les toluidines et les naphtylamines, et sur des considérations théoriques, concluait au contraire, que les corps qui prennent naissance dans cette réaction sont des dérivés β .

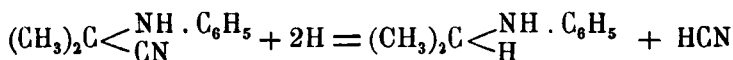


En réduisant le nitrile par le sodium en solution alcoolique bouillante, j'ai obtenu l'isopropylaniline, et par ce

¹⁾ Ber. 15, 2039.

²⁾ C. A. BISCHOFF et N. MINTZ. Ber. 25, 2326. Voir aussi Ber. 30, 2314.

fait j'ai prouvé que dans le nitrile le radical anilido se trouve à la place α :



Le radical $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}$ n'a donc pas passé de la place α à la place β , directement par le fait de la condensation de l'aniline avec la cyanhydrine acétonique, et si vraiment l'acide de TIEMANN est l'acide β -anilido-isobutyrique, ainsi qu'il semble que les expériences de M.M. BISCHOFF, MINTZ et WALDEN ¹⁾ le prouvent, la transmutation a eu lieu soit pendant la saponification du nitrile en amide, soit pendant la saponification de ce corps-ci en acide.

Le premier de ces deux cas me paraît le plus vraisemblable.

J'ai réussi à obtenir les dérivés 2.4. dinitrés des trois corps mentionnés, ainsi que l'amide de l'acide phénylnitrosamido-isobutyrique.

Préparation du nitrile α -anilido-isobutyrique.

La préparation du nitrile α -anilido-isobutyrique est des plus simples. L'aniline étant comme tous les corps à réaction alcaline un katalyseur pour l'addition de l'acide prussique à l'acétone ²⁾, on n'a qu'à ajouter de l'aniline à un mélange de ces deux corps.

Quand on est déjà en possession du nitrile, il est recommandable d'en ajouter quelques cristaux, parce que la cristallisation se fait souvent attendre.

Comme M.M. BUCHERER et ANDRÉ GROLÉE ³⁾, j'ai remarqué, que l'alcool dilué, que recommande TIEMANN ⁴⁾ comme dissolvant, décompose le nitrile. D'une solution chaude dans

¹⁾ l. c. et Zeitschrift für physikalische Chemie 10, 638. Voir aussi H. BUCHERER et ANDRÉ GROLÉE. Ber. 39, 986.

²⁾ A. J. ULTEE. Ber. 39, 1856 et Thèse du même, Utrecht, Nov. 1906.

³⁾ Ber. 39, 986.

⁴⁾ l. c.

l'essence de pétrole on l'obtient par refroidissement sous forme de belles aiguilles incolores.

Toutefois cette purification n'est que rarement nécessaire. En employant un excès d'acétone, j'ai lavé à l'eau et obtenu ainsi un produit incolore au p. d. f. de $\pm 90^\circ$ avec un rendement presque théorique.

En essayant de combiner de la même manière la méthylaniline avec la cyanhydrine acétonique, je n'ai obtenu que des résultats absolument négatifs. M.M. BUCHERER et ANDRÉ GROLÉE ont observé que l'éthylaniline ne se laisse pas condenser non plus avec la cyanhydrine acétonique.

Réduction du nitrile α -anilido-isobutyrique par le sodium en solution alcoolique.

A 40 gr. de nitrile, dissous dans 100 gr. d'alcool absolu, bouillant au bain-marie au réfrigérant ascendant, j'ai ajouté 25 gr. de sodium, et pour dissoudre les derniers restes de sodium, j'ai ajouté un peu d'alcool dilué. La solution ainsi obtenue contenait de l'acide prussique et une huile, distillant avec les vapeurs d'eau, soluble dans l'alcool et les acides, et bouillant entre $\pm 180-205^\circ$; la fraction principale passait au-dessus de 200° .

Elle contenait de l'aniline et de l'isopropylaniline. Avec le chlorure de picryle elle donnait, en solution alcoolique, des aiguilles rouges au p. d. f. de 177° , qui se montraient identiques à de la phénylpicramide, obtenue en condensant l'aniline avec du chlorure de picryle; en la traitant à chaud avec de l'acide azotique (p. s. 1,50), j'ai obtenu des aiguilles blanches au p. d. f. de 107° , identiques à l'isopropyl-2.4.6. trinitrophénylnitramine, que j'ai décrite il y a quelque temps¹⁾.

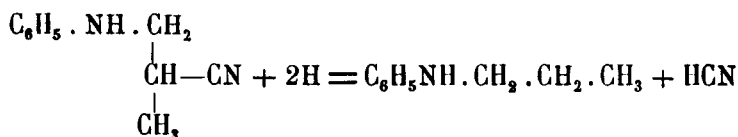
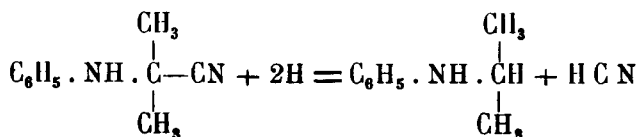
Je ne trouvais aucune indication de la présence du dérivé tétranitré de la n. propylaniline, qui a son p. d. f. à 97° ,²⁾

¹⁾ Ce Recueil 25, 115.

²⁾ VAN ROMBURGH. Ce Recueil 4, 191.

ni de celle d'un produit de condensation de cette propylaniline avec le chlorure de picryle, et comme il est en général très difficile de séparer des corps homologues de ce genre, on peut conclure que la n. propylaniline ne s'était pas du tout formée.

Il résulte de ces expériences, que le nitrile a le radical anilido à la place α et non à la place β , comme le suppose M. BISCHOFF ¹⁾. Le nitrile β -anilido-isobutyrique n'aurait donné que la n. propylaniline:



Dans un autre mémoire j'ai déjà remarqué ²⁾, que la condensation d'amines secondaires contenant le radical isopropyle avec le 2.4. dinitrobromobenzène et avec le chlorure de picryle offre des difficultés spéciales. De même l'isopropylaniline ne s'était point condensée avec le chlorure de picryle dans les conditions données.

Le nitrile α -2.4. dinitranilido-isobutyrique.

On ajoute en agitant 20 gr. du nitrile α -anilido-isobutyrique à 150 c. c. d'acide azotique (p. s. 1,40). Quand on opère d'une manière trop lente, des cristaux du produit nitré se séparent du liquide et gênent l'introduction du nitrile restant. La réaction est assez violente. Après on chauffe à l'ébullition pour décomposer les impuretés, jusqu'à ce que la solution soit devenue tant soit peu transparente. Enfin le

¹⁾ l. c.

²⁾ Ce Recueil 25, 108.

tout est versé aussitôt dans une assez grande quantité d'eau, et l'on recristallise le précipité cristallin dans l'acide acétique.

Le corps obtenu se présente sous forme de paillettes jaunes au p. d. f. de 157° . Le rendement est de 18 gr. Les analyses correspondent à la composition $C_{10}H_{10}O_4N_4$.

0,2223 gr. ont donné 42 c.c. N à $13,5^{\circ}$ (press. bar. 765,2 m.m.).

0,2024 gr. ont donné 39,2 c.c. N à $17,1^{\circ}$ (press. bar. 770,3 m.m.).

0,2962 gr. ont donné 0,5208 gr. CO_2 et 0,1138 gr. H_2O .

Trouvé: C 47,95; H 4,30; N 22,44; N 22,77.

Calculé pour $C_{10}H_{10}O_4N_4$: C 47,95; H 4,03; N 22,44.

J'ai été définitivement éclairé sur la constitution de ce corps par la réaction de l'acide sulfurique concentré; j'ai dissous 5 gr. dans 60 c. c. d'acide sulfurique. Après 12 heures j'ai versé la solution dans l'eau. Du liquide se séparaient immédiatement de petits cristaux jaunes au p. d. f. de $177-178^{\circ}$, qui se montraient identiques à la 2. 4. dinitraniline, obtenue par la réaction de l'ammoniaque sur le 2. 4. dinitrobromobenzène.

Après quelque temps la liqueur-mère donnait encore de petites paillettes jaunes (B), fusibles à 153° environ. Par une recristallisation dans l'alcool dilué le p. d. f. devenait 155° . Comme la preuve s'en fit plus tard, ce produit était l'amide de l'acide 2. 4. dinitranilido-isobutyrique. Il résulte de ces expériences que le corps, obtenu par la nitration du nitrile, est le nitrile α . 2. 4. dinitranilido-isobutyrique. Il est bien soluble dans l'acide acétique chaud, la benzine chaude, l'acétone et le chloroforme, peu soluble dans l'alcool chaud insoluble dans l'eau.

L'amide de l'acide phénylnitrosamido-isobutyrique.

Quand on dissout dans de l'acide chlorhydrique l'amide de l'acide anilido-isobutyrique, obtenue d'après TIEMANN ¹⁾, et quand on ajoute au liquide une solution aqueuse d'azotite

¹⁾ l. c.

de sodium, il se forme tout de suite un précipité qui, recristallisé dans l'eau, se présente sous forme d'aiguilles incolores, fusibles à 141—142°. Le rendement est à peu près théorique.

Ce corps donne la réaction de LIEBERMANN, et on en regagne l'amide en le réduisant avec l'étain et l'acide chlorhydrique. Les analyses correspondent à la composition $C_8H_{13}O_2N_3$.

0,2142 gr. ont donné 37,2 c.c. N à 13,4° (press. bar. 716,6 mm. .

0,2978 gr. ont donné 0,6318 gr. CO_2 et 0,1694 gr. H_2O .

0,2036 gr. ont donné 0,4316 gr. CO_2 et 0,1152 gr. H_2O .

Trouvé: C 57,86 et 57,81; H 6,37 et 6,34; N 20,52.

Calculé pour $C_{10}H_{13}O_2N_3$: C 57,90; H 6,33; N 20,32.

C'est donc l'amide de l'acide phénylnitrosamido-isobutyrique. Elle est peu soluble dans l'eau froide, bien soluble dans l'eau chaude et très soluble dans l'alcool.

L'amide de l'acide 2.4.dinitranilido-isobutyrique.

On prépare le dérivé dinitré de l'amide en ajoutant un mélange de 20 gr. de l'amide et 50 c. c. d'acide acétique à 150 c. c. d'acide azotique (p. s. 1,40). La solution prend une teinte très foncée, mais devient après quelque temps un peu plus claire. Quand on chauffe, la réaction devient trop violente et le tout est précipité hors du récipient par un grand dégagement de vapeurs. On verse le tout dans un excès d'eau, et recristallise dans l'alcool en ajoutant au besoin un peu de noir animal. Le corps formé se présente sous forme de cristaux plats, jaunes et fusibles à 155—156°. Le rendement est de ± 14 gr.

Les analyses correspondaient à la composition $C_6H_3 \cdot (NO_2)_2NH \cdot C_4H_6ONH_2$.

0,2026 gr. ont donné 37 c.c. N à 18,5° (press. bar. 766,5 mm.).

0,2444 gr. ont donné 0,4000 gr. CO_2 et 0,1077 gr. H_2O .

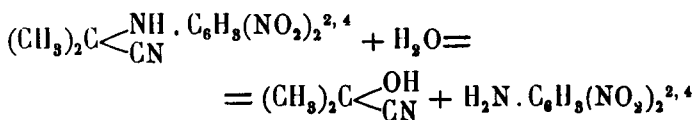
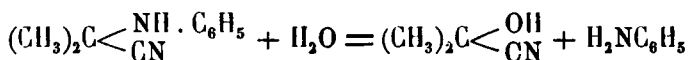
Trouvé: C 44,63; H 4,93; N 21,22.

Calculé pour $C_{10}H_{12}O_3N_4$: C 44,72; H 4,51; N 20,93.

Les places des groupes NO_2 étaient indiquées par l'identité avec le corps B obtenu par la réaction de l'acide sulfurique concentré sur le nitrile α . 2. 4. dinitranilido-isobutyrique

L'amide de l'acide 2. 4. dinitranilido-isobutyrique est assez soluble dans l'alcool froid, bien soluble dans l'alcool chaud, l'acétone et l'acide acétique, peu soluble dans le chloroforme et la benzine chaude, insoluble dans l'eau.

D'une solution dans l'acide sulfurique concentré, l'eau la précipite inaltérée. Il résulte de ces expériences que la 2. 4. dinitraniline, obtenue du nitrile α . 2. 4. dinitranilido-isobutyrique par l'influence de l'acide sulfurique concentré, est formée avant la saponification de ce corps. Comme le nitrile α -anilido-isobutyrique se décompose sous des influences différentes en aniline et cyanhydrine acétonique, le dérivé dinitré, quoique beaucoup plus stable, se décompose sous l'influence de l'acide sulfurique concentré et, comme nous le verrons, aussi par celle de l'acide chlorhydrique concentré en dinitraniline et cyanhydrine acétonique.



L'acide 2. 4. dinitranilido-isobutyrique.

Tandis que la résistance aux influences décomposantes de la nitration avait été trouvée plus petite pour l'amide que pour le nitrile, l'expérience a prouvé que l'acide les supporte encore moins. Quelques tentatives pour préparer, par la nitration de l'acide anilido-isobutyrique de TIEMANN, son dérivé dinitré, ne donnaient que des résultats négatifs. J'ai pourtant obtenu facilement ce corps par la saponification du nitrile 2. 4. dinitranilido-isobutyrique, en chauffant,

pendant 24 heures, au bain-marie et au réfrigérant secendant, 15 gr. de ce corps-ci avec 300 c. c. d'acide chlorhydrique concentré (p. s. 1.19).

Après le refroidissement, la liqueur-mère ne contenait pratiquement que le chlorhydrate d'ammonium. Je séparais l'acide cherché des autres matières solides, en lavant avec une lessive aqueuse d'ammoniaque et en précipitant après avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le corps ainsi préparé et déjà à peu près pur, était recristallisé dans l'acide acétique dilué. Il se présentait alors sous forme de petits cristaux plats, jaune clair, fusibles à 190—191°. Le p. d. f. n'était pas tout à fait précis, à cause d'une légère décomposition commençant déjà à $\pm 175^\circ$. Des recristallisations répétées ne le changeaient pas.

Les analyses correspondaient à la composition $C_3H_6 \cdot COOH(NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2)$.

0,2514 gr. ont. donné 0,4128 gr. CO_2 et 0,0998 gr. H_2O .

0,2298 gr. ont donné 32 c.c. N à 20,9° (press. bar. 770,8 m.m.).

Trouvé: C 44,78; H 4,45; N 16,11.

Calculé pour $C_{10}H_{11}O_6N_3$: C 44,57; H 4,12; N 15,64.

Le rendement était de 9 gr. On peut probablement l'améliorer en travaillant dans un courant d'acide chlorhydrique.

Le résidu insoluble dans l'ammoniaque était formé en majeure partie de nitrile non transformé. Il contenait de même un peu de 2.4. dinitraniline.

L'acide 2.4. dinitranilido-isobutyrique est assez soluble dans l'acétone et l'acide acétique, soluble dans l'éther, peu soluble dans le chloroforme et le benzène, insoluble dans l'essence de pétrole et dans l'eau. D'une solution dans l'acide sulfurique concentré, l'eau le précipite inaltéré.

Utrecht, Décembre 1906.

Labor. de chimie org. de l'Université.

**Sur les modifications subies par quelques phosphates acides
à la suite d'une compression ou d'une déformation
mécanique,**

PAR M. W. SPRING.

J'ai montré, il y a déjà longtemps, que la compression provoque la combinaison de certains corps, tandis qu'elle cause, au contraire, la décomposition d'autres.

Suivant la règle générale qui s'est dégagée de mes expériences sur ce sujet, la combinaison a lieu lorsque le volume spécifique du corps composé résultant est plus petit que la somme des volumes de ses composants. C'est le cas le plus fréquent; il se trouve facilement démontré, surtout par la formation de plusieurs sulfures: de ceux d'argent, de cuivre, de plomb, de magnésium, etc, etc. La compression agit alors dans le sens de l'acte chimique, de même que lorsqu'elle s'exerce sur un gaz en dessous de la température critique, elle agit dans le sens de la liquéfaction et favorise ou détermine celle-ci.

Dans le cas où le volume du corps composé est plus grand que la somme des volumes de ses composants, il y a décomposition. La preuve en a été fournie, surtout, par la décomposition de l'acétate double de calcium et de cuivre ¹⁾ ainsi que par la décomposition du sulfure d'arsenic hydraté ²⁾.

¹⁾ Bull. de l'Acad. roy. de Belgique. 3me série, t. XII p. 409; 1887.

²⁾ Ibid. t. XXIV, p. 21; 1892.

Des recherches plus récentes ont montré que ces phénomènes chimiques ne sont pas aussi simples qu'ils le paraissaient d'abord et qu'ils sont dominés par une action mécanique dont la puissance est telle que la direction, ou le sens, de la réaction peut être complètement renversé. En effet, si la compression de la matière solide a lieu de manière à permettre à celle-ci de s'écouler ou de fluier par un orifice, on constate que les molécules prennent la formation correspondant à l'état liquide et que c'est à cette condition seulement que l'écoulement du solide a lieu. La preuve en est donnée par le fait étrange et à coup sûr paradoxal, de l'augmentation de volume subie par les solides quand ceux-ci sont soumis à une compression hydrostatique telle qu'ils se trouvent alors déformés. J'ai constaté ce phénomène déjà en 1883 ¹⁾. Il a été confirmé et largement généralisé par G. KAHLBAUM ²⁾, que la mort a enlevé trop tôt à ses amis et à ses travaux. Plus récemment, j'ai fait voir ³⁾ que la raison de cette dilatation paradoxale se trouvait vraiment dans un changement de l'état moléculaire des corps, car si l'on plonge dans une électrolyte deux tiges de même métal, mais dont l'une a été dilatée par la compression, et qu'on les relie par l'intermédiaire d'un galvanomètre, on constate un courant permanent allant du métal dilaté vers l'autre. Dans le cas du bismuth, qui se contracte, au contraire, quand il se liquéfie, le sens du courant est renversé, ce qui démontre la question.

Comme conséquence de ces faits, on pouvait s'attendre à voir se produire de véritables réactions chimiques dans les corps composés, convenablement choisis, lorsqu'on les soumettrait, de même, à une déformation mécanique.

¹⁾ Bull. de l'Acad. roy. de Belgique. 3ème serie. t. VI. 1883.

²⁾ Abhandl. der naturforsch. Gesellschaft in Basel. Band XV. p. 21. 1901.

³⁾ Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des Sciences) p. 1066; 1901.

L'expérience a confirmé cette prévision. J'ai constaté que le sulfate acide lithium se décompose quand on le fait fluier mécaniquement, en acide sulfurique qui s'écoule et en sel neutre, alors que, cependant, la réaction inverse devrait se produire d'après les relations de densité des corps: le volume moléculaire de $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ étant plus grand que celui de 2LiHSO_4 (102.3 contre 98.1)¹⁾. J'ai pu constater, de même, la décomposition de quelques sulfates acides hydratés de sodium.

J'ai tenu à vérifier si ces résultats ont le caractère d'un fait général. La question valait la peine, je crois, d'être poursuivie, car elle comprend l'explication de plus d'un cas de métamorphisme observé dans les roches et resté obscur jusqu'à présent; elle nous dit, en somme, que nous ne pouvons pas regarder la composition des corps solides comme immuable, pas plus que nous ne pouvons prendre la rigidité, ou la forme, comme définition de l'état solide.

Les recherches actuelles ont porté sur les phosphates primaires de calcium, de sodium et de lithium. On verra qu'elles confirment le fait qui vient d'être rappelé. Elles apportent aussi une légère contribution à la solution d'une question plus spéciale, de celle de la rétrogradation des phosphates acides, si souvent agitée dans la fabrication des produits destinés à l'agriculture et encore sans solution satisfaisante aujourd'hui. A ce titre, elles peuvent peut-être n'être pas sans quelque intérêt pour les applications de la chimie.

I. PHOSPHATE PRIMAIRE DE CALCIUM.

Ce sel a été préparé en dissolvant de la chaux pure dans la quantité nécessaire d'acide phosphorique. La solution a été évaporée dans le vide sec et les cristaux obtenus ont

¹⁾ Ce *Recueil*, t. XXIII p. 187; 1904.

été lavés à l'éther additionné d'un peu d'alcool absolu ¹⁾, pour les débarrasser complètement de l'acide phosphorique libre qui pouvait les souiller. On a obtenu de la sorte, une poudre cristalline blanche non déliquescente. Je mentionne ce fait parceque l'on ne paraît par encore d'accord sur l'hygroscopicité de ce sel ²⁾. Les cristaux avaient exactement la composition: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{H}_2\text{O}$. Ils étaient complètement solubles dans l'eau.

Ils ont été soumis à la compression dans un cylindre formé de deux moitiés s'appliquant l'une sur l'autre suivant un plan axial, frettées à refus et serrées dans un étan. La pression a été donnée lentement à l'aide d'une vis. Elle a été poussée jusqu'à la limite de résistance du piston d'acier employé et elle a été telle, alors, que la matière comprimée a écarté les deux parties du cylindre, malgré les frettes et le serrage de l'étau, de près de un millimètre et qu'elle a flué, en partie, dans les fentes ainsi formées. La partie fluée du sel et la partie non fluée, ont été recueillies, chacune à part. Elles n'étaient plus complètement solubles dans l'eau, ni l'une ni l'autre. Après les avoir finement pulvérisées, on les a traitées par de l'eau froide. La poudre provenant de la partie qui avait flué a laissé un résidu insoluble de 0.27% et la poudre de l'autre a laissé un résidu insoluble de 5.75%. Il résulte donc de là que la partie du sel qui a flué, a subi une altération de $5.75 : 0.27 = 21.3$ fois plus forte que l'autre.

Dans une autre expérience faite avec du phosphate acide préparé par l'action de l'acide nitrique sur le phosphate Ca HPO_4 les résultats ont été les mêmes au point de vue qualitatif, mais non au point de vue quantitatif: la proportion de matière insoluble dans la partie non

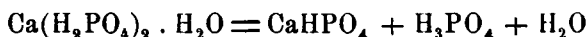
¹⁾ En opérant le lavage à l'aide d'alcool, comme l'a recommandé STOKLASA, je ne suis pas parvenu à obtenir un produit se dissolvant complètement dans l'eau.

²⁾ Voir DAMMER, Lehrbuch der anorg. Chemie. t II. p. 320.

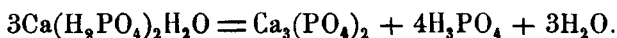
fluée n'a plus été que le quart de celle de la partie fluée.

La cause de l'insolubilité partielle et différente des parties fluées et non fluées se trouve dans la mise en liberté d'acide phosphorique et d'eau ainsi que dans l'inégale répartition de ces substances entre les parties; on s'en est assuré facilement en lavant le produit obtenu, avant sa pulvérisation, à l'aide d'éther; celui-ci a entraîné de l'acide phosphorique qui a été caractérisé par les moyens ordinaires.

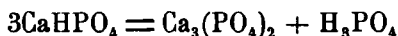
L'acte chimique produit par la déformation mécanique peut s'exprimer comme il suit:



ou bien ainsi:



En analysant le résidu insoluble on pourrait faire cesser l'indétermination du problème, mais cette analyse est difficile, sinon impossible, à exécuter par suite de la faible proportion de résidu insoluble laissé par la partie de sel qui n'a pas flué (0.27%, voir plus haut). On peut se tirer d'embarras d'une manière plus commode. En effet, si le phosphate de calcium CaHPO_4 résiste à la déformation mécanique, il est clair qu'il représente alors le terminus de la réaction précédente et nous devons adopter la première des deux équations. Si, au contraire, le sel CaHPO_4 se décompose et rétrograde vers $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ suivant:



on devra regarder la seconde équation comme exprimant complètement la réaction.

On a, en conséquence, préparé du phosphate de calcium secondaire pur, par précipitation. Le produit obtenu répondait à la formule $\text{CaHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Comprimé dans les mêmes conditions que le phosphate primaire, ce sel a abandonné un peu d'eau. Celle-ci ne renfermait pas trace décelable d'acide phosphorique; par conséquent la compression a détaché seulement une partie de l'eau du sel sans libérer

de l'acide phosphorique. La conclusion s'impose: le sel $\text{CaHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ne rétrograde pas par la pression.

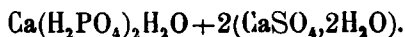
La quantité d'eau dégagée pendant la compression de ce sel est, toutefois, assez grande. En effet, avant la compression on obtenait 29.37% d'eau; en calcinant 100 parties de sel, après la compression, on n'a plus trouvé que 23.79 et une autre fois 23.52% d'eau; la différence est donc 5.58 à 5.85%. Si on rapporte cette différence au poids de l'eau contenue dans le sel, on obtient 19.— à 19.91% soit donc près du cinquième de la quantité totale.

La composition du phosphate après la compression se rapproche donc beaucoup de la formule $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui accuse 20.93% d'eau. C'est vers cette composition que s'achemine d'ailleurs le $\text{CaHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ quand on l'abandonne dans le vide sec. Après quelques jours on n'a plus trouvé que 22.70% d'eau, soit bien près de 20.93.

On doit donc regarder les trois molécules d'eau du $\text{CaHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ comme retenues par des forces inégales. L'une d'elles rompt son attache avant les deux autres quand une même force, mécanique ou physique, exerce sur elle une action suffisante.

Ces résultats montrent bien que la déformation mécanique d'un corps solide peut donner lieu à une décomposition quand l'un des produits de la décomposition est en état de prendre une formation moléculaire en rapport avec l'état liquide et s'éliminer, au moins partiellement, avec la matière qui flue; mais ces résultats ne contribuent pas directement à l'explication du phénomène de la rétrogradation observé dans l'industrie des phosphates calciques. Jamais, en effet, on n'a à compter, dans les fabriques, avec des pressions de l'ordre de celles qui ont été mises en jeu ici. En outre, le phosphate acide de calcium de l'industrie n'est jamais pur; il se trouve toujours mêlé de matières parmi lesquelles se trouve, le plus souvent, sinon toujours, le sulfate de calcium. Si l'on fait abstraction des matières

qui se rencontrent accidentellement, on doit assigner la formule suivante au superphosphate industriel en égard à sa formation à l'aide d'acide sulfurique sur le phosphate tricalcique :



Il est donc intéressant de vérifier si la présence du sulfate calcique exerce une influence sur la rétrogradation par la déformation mécanique.

A cette fin, on a mêlé intimement du phosphate acide de calcium, complètement soluble dans l'eau, avec du sulfate de calcium récemment précipité. Pour répondre aux conditions moléculaires données plus haut, il faut pour 1, en poids, de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1.365 de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Le mélange a été opéré en broyant finement les deux substances dans un mortier d'agate. Dans cette opération on exerce, naturellement, une certaine pression sur la matière et il convient de s'assurer si celle-ci est en état de produire un effet, c'est-à-dire de provoquer la rétrogradation du phosphate acide.

Voici les données de l'analyse qui a été exécutée à cette fin :

Prise d'essai : 2gr.1615. Cette quantité contient x de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $1.365x$ de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; on a donc la relation $x + 1.365x = 2.1616$; d'où l'on déduit $x = 0.9140$.

La prise d'essai a été épuisée par de l'eau froide. Il est évident que dans le cas où la rétrogradation aurait été nulle, l'eau aurait dissout les 0gr9140 de phosphate calcique et se serait chargée, par conséquent, d'une quantité d'acide phosphorique à laquelle correspond 0.8051 de pyrophosphate de magnésium, comme il est facile de le calculer. Or, au lieu de 0.8051 on n'a obtenu que 0.4364 de pyrophosphate de magnésium. Une partie notable du phosphate soluble est donc devenue isoluble. La mesure exacte de cette rétro-

gradation est donnée par la différence $0.8051 - 0.4364 = 0.3687$ et la proportion pour cent, pour :

$$\frac{0.3687 \times 100}{0.8051} = 45.2;$$

en un mot, pendant le broyage du mélange dans le mortier d'agate 45.2 % du phosphate soluble disponible sont devenus insolubles dans l'eau.

Voyons maintenant quelle est l'action exercée par une compression sur ce mélange.

L'opération a été conduite comme il a été dit plus haut : la pression a été poussée aussi loin que possible.

Voici, pour ce cas, les données de l'analyse du produit formé :

Prise d'essai : 2.0420, correspondant à 0.8806 de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{H}_2\text{O}$. Épuisée par l'eau froide, cette prise a fourni 0.3612 de $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ au lieu des 0.7756 correspondant au poids de la prise. La rétrogradation a donc été de $0.7756 - 0.3612 = 0.4144$ et la proportion pour cent s'exprime par :

$$\frac{0.4144 \times 100}{0.7756} = 53.4,$$

elle a donc été poussée plus loin.

Dans une opération de contrôle on a trouvé de même 52.8 %, résultat qui concorde d'une manière très satisfaisante avec le précédent, eu égard aux conditions de ces expériences.

Si l'on admet, pour la raison énoncée dans un paragraphe précédent, que la rétrogradation conduit au phosphate secondaire de calcium, selon :



on peut calculer que la partie insoluble dans l'eau (CaHPO_4) vaut, moléculairement, 136, alors que $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ valent 116 et qu'ensuite une rétrogradation complète insolubilise $\frac{136 \times 100}{136 + 116} = 53.9 \%$ du phosphate primitif.

L'accord étonnant entre ce nombre et ceux qu'a fourni l'analyse des produits comprimés, peut donner à penser qu'aurait la rétrogradation a lieu suivant l'équation chimique précédente, et même qu'elle est complète. Pourtant cette conclusion est erronée.

En effet, si elle était exacte, il y aurait de l'acide phosphorique libéré pendant la rétrogradation, et celui-ci devrait réagir avec le sulfate de calcium pour mettre en liberté de l'acide sulfurique jusqu'à production d'un équilibre chimique.

Il y a donc lieu de s'assurer de la présence de l'acide sulfurique libre dans le produit formé pour être fixé.

A cette fin, la solution obtenue en traitant le produit comprimé par de l'eau froide, solution qui doit donc renfermer du phosphate acide de calcium, du sulfate de calcium et, éventuellement, de l'acide sulfurique libre, a été traitée par de l'alcool jusqu'à précipitation complète du sulfate de calcium. Dans le liquide filtré, limpide, il n'a pas été possible de déceler de l'acide sulfurique, non seulement pas en quantité en rapport avec les données de plus haut, mais pas même en trace. La raison de la rétrogradation paraît donc se dérober ici comme elle s'est dérobée dans les recherches de chimie appliquée.

Un fait, toutefois, est établi; c'est que l'addition du sulfate de calcium a facilité la rétrogradation d'une manière énorme. La cause de la rétrogradation doit donc être cherchée, de toute nécessité, dans la présence de ce sulfate de calcium.

Une question qui se pose tout naturellement alors, est celle de savoir si le phosphate acide de calcium et le sulfate de calcium ne donnent pas, dans les conditions réalisées, une solution solide, sorte de combinaison moléculaire, instable peut-être, mais néanmoins assez forte pour résister à l'action désagrégeante de l'eau? Il n'est pas difficile de répondre à cette question. En effet, si la combinaison présumée se produit vraiment, elle ne doit pas nécessairement retenir les cinq molécules d'eau que contient le

mélange $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, et s'il en est ainsi, l'élimination de l'eau pendant la mélange pourrait être un signe de réaction. En tout état de cause, il est intéressant de s'assurer du fait.

A cette fin, j'ai préparé de nouveau le mélange : $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ en broyant intimement les constituants; puis j'ai vérifié, par pesées successives, la perte d'eau qu'il éprouvait dans une atmosphère sèche, jusqu'à constance de poids.

Comme contrôle, on a mis de même en observation du $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et du $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en poids égaux respectivement à ceux qui composaient le mélange, mais dans des exsiccateurs différents.

Après neuf jours, le poids du mélange a cessé de diminuer. Il avait perdu alors 0.2608 d'eau sur un poids primitif de 2.1663, soit donc 12.03 %. Le phosphate acide de calcium n'avait rien perdu pendant le même temps, et le sulfate de calcium 0.0007 seulement, sur un poids primitif de 0.5591, soit donc 0.12 %.

Le résultat est frappant: les constituants du mélange gardent leur eau, ou à peu près, quand ils sont séparés, mais ils en perdent plus de la moitié quand ils sont mêlés, car la proportion d'eau volatilisable contenue dans le mélange est 20.35 %. Il est possible que si le mélange avait été fait à la presse au lieu d'avoir été exécuté à la main, le résultat eût été plus marqué encore. Quoiqu'il en soit, il est suffisamment net pour nous obliger à ne pas chercher la cause de la rétrogradation dans une double décomposition des constituants du mélange, mais bien dans le fait d'une combinaison moléculaire de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ avec CaSO_4 , combinaison qui est insoluble dans l'eau et dont la formation est accompagnée d'une élimination d'eau. L'accord qui s'est montré plus haut entre le degré de rétrogradation dû à la pression et celui qui résulte de la relation :



est un accord fortuit, comme il s'en produit parfois pour l'égarement des spéculateurs. La limite de 53.4% à laquelle on est arrivé dans la rétrogradation par compression, signifie seulement que, malgré l'énergie de la pression, les réactions entre les corps solides sont loin d'être quantitatives.

Il est probable que cette combinaison moléculaire de phosphate acide et de sulfate de calcium n'est qu'un cas particulier d'un fait général.

En effet, si au lieu de sulfate de calcium, on mêle au phosphate acide de calcium, un autre sulfate, par exemple le sulfate de sodium, la réaction s'achève en quelques instants. En broyant ensemble le mélange bien sec de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, il se forme bientôt une pâte qui devient de plus en plus fluide à mesure que le broyage continue. Ceci montre donc que la rétrogradation peut être provoquée aussi par un sulfate soluble, du moins jusqu'à un certain point et pour autant qu'il n'intervienne pas d'autre eau que l'eau de cristallisation des sels employés.

Un fait doit être invoqué aussi à l'appui de la combinaison moléculaire du phosphate acide de calcium et du sulfate de sodium, c'est que la pâte molle formée comme il vient d'être dit, ne fait pas prise à la longue bien que restant au contact de son liquide. L'eau ne reprend donc pas son rôle d'eau de cristallisation, comme elle le fait quand elle mouille des sels déshydratés par la chaleur. La quantité d'eau libérée pendant cette réaction et qui s'évapore à l'air libre, est de 23.25 % du poids primitif du mélange. La quantité d'eau théoriquement possible est de 40.45 %.

Il est bien entendu qu'on ne peut regarder comme achevée par ces quelques essais, l'étude de ces combinaisons moléculaires. J'espère pouvoir bientôt combler les lacunes de ce travail.

2. PHOSPHATE PRIMAIRE DE SODIUM.

Je passe, à présent, aux essais que j'ai faits à l'aide du phosphate primaire de sodium $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Le sel a été préparé en traitant le phosphate secondaire par l'acide phosphorique. Il a cristallisé par évaporation de sa solution dans un exsiccateur et les cristaux ont été lavés à l'alcool. Il a donné par fusion au rouge, 26.09 % d'eau au lieu de 26.08 que demande la formule $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Comprimé dans les mêmes conditions que le phosphate acide de calcium, il a flué, en partie, dans les fentes du compresseur. La partie fluée a donné 26.14 % d'eau, tandis que la partie non fluée en a donné 25.32.

La déformation mécanique de la matière a donc été accompagnée, ici aussi, d'une modification de la composition. La partie liquifiable est devenue plus abondante dans la partie qui a flué. La quantité d'eau dégagée n'a cependant pas été telle qu'on eût pu en recueillir, le sel a gardé l'aspect d'un corps sec. La question de savoir s'il s'est libéré de l'acide phosphorique n'a donc pu être résolue.

J'ai vérifié ensuite si le phosphate primaire de sodium se combine avec le sulfate de sodium, à sec.

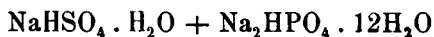
Le mélange fait suivant le formule $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, a été broyé, d'abord, dans un mortier d'agate. On constate déjà un commencement de réaction parce que la poudre acquiert une tendance à s'agglutiner. Je l'ai introduite alors dans le compresseur: elle a flué tout entière, sous l'action de la pression, dans les fentes de l'appareil, au point qu'il n'est plus rien resté sous le piston. La partie fluée était manifestement humide.

La matière ne s'étant pas partagée en une partie non fluée et une partie fluée, il n'a pas été possible de déterminer le changement de composition intervenu. J'ai alors recommencé l'opération en ne comprimant plus si fort. Cette fois une partie de la matière est restée dans le

cylindre. Elle renfermait 40.08 %, d'eau, tandis que la partie qui avait flué en contenait 41.44. La différence $41.44 - 40.08 = 1.36$ donne la mesure de la modification de composition subie par le mélange, même sous la pression réduite.

Malgré ce que cette expérience a d'imparfait, on voit cependant qu'on se trouve en présence d'un résultat positif.

Si au lieu de mêler du phosphate primaire de sodium avec du sulfate neutre, on mêle du sulfate acide de sodium avec du phosphate secondaire suivant



il suffit de broyer le mélange dans le mortier pour le voir se résoudre en une bouillie claire. Celle-ci ne fait pas prise par la suite. Abandonnée à elle même, elle se divise en deux couches: l'inférieure est une masse microcristalline blanche et la supérieure est une solution limpide saturée du sel déposé. Cette réaction parle aussi en faveur d'une combinaison du phosphate et du sulfate de sodium.

III. PHOSPHATE PRIMAIRE DE LITHIUM.

Le phosphate primaire de lithium (LiH_2PO_4), obtenu en fondant le phosphate neutre avec le poids nécessaire d'acide phosphorique, a été soumis à la plus forte pression possible.

Ce sel contenait 17.97 % d'eau au lieu de 17.30 que veut la théorie: il contenait donc 0.67 % d'humidité.

Les fentes du compresseur se sont remplies de liquide et de sel flué, tandis que dans le cylindre est resté un bloc blanc bien agglutiné.

Le liquide écoulé avait une forte réaction acide. Son apparition démontre que le sel acide s'est modifié de composition pendant la compression. Cette modification est corroborée, de plus, d'une façon certaine, parce que le bloc resté dans le cylindre n'était plus exclusivement

du phosphate acide. Traité par de l'eau après avoir été finement broyé, il ne s'est pas dissous complètement, mais il a laissé un résidu insoluble de phosphate neutre Li_3PO_4 , bien caractérisé. Le sel acide a donc subi une transformation partielle suivant: $3 \text{LiH}_2\text{PO}_4 = \text{Li}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$; c'est-à-dire qu'il y a eu rétrogradation du phosphate acide.

Le résidu insoluble Li_3PO_4 n'a pas été pesé par suite d'un accident. Le degré de la rétrogradation intervenu reste donc indéterminé; toutefois, on peut estimer qu'il a atteint quelques centièmes de la masse totale.

J'ai essayé de vérifier, ensuite, si le phosphate acide de lithium entre en combinaison moléculaire avec le sulfate, mais l'essai est resté incertain par suite de cette circonstance que la combinaison $\text{LiH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$, si tant est qu'elle existe, est soluble dans l'eau comme ses constituants. D'autre part on ne peut pas ici se renseigner sur la réalité de la réaction par l'élimination d'eau, le sulfate phosphate acide étant anhydre.

En suivant la voie inverse, c'est-à-dire en mêlant le sulfate acide avec le phosphate neutre de lithium sec suivant la formule $2\text{LiHSO}_4 + \text{Li}_3\text{PO}_4$, on obtient un résultat bien caractérisé. Il suffit de broyer le mélange dans un mortier pour que la poudre devienne complètement soluble dans l'eau en quelques instants, ce qui démontre le passage de Li_3PO_4 à l'état de Li_2HPO_4 ou de LiH_2PO_4 .

Toutefois, il y a lieu de tenir compte de ce fait que le sulfate acide de lithium donne déjà facilement lieu, au sein de l'eau, à la réaction réversible:



et que l'acide sulfurique, alors formé, peut réagir, à son tour, avec le phosphate trilitique et le dissoudre. Pour élucider ce point, j'ai fait une solution d'acide sulfurique ayant le même titre que celle qui devait résulter de la décomposition de LiHSO_4 dans la quantité d'eau employée, soit une solution à 3% environ et j'ai traité, ensuite, un poids de

phosphate trilitique égal aussi à celui mis en oeuvre dans la réaction précédente, par cette solution d'acide sulfurique. La solution a réagi si lentement avec le phosphate trilitique, qu'après un quart d'heure un tiers du phosphate, à peine, était dissous; on peut donc regarder comme vrai que pendant le broyage des sels secs il se passe la réaction:



les corps du second membre formant probablement une combinaison moléculaire soluble dans l'eau.

CONCLUSIONS.

Il résulte de ces recherches que: 1°. la déformation mécanique des phosphates primaires entraîne leur décomposition. Celle-ci commence par l'élimination de l'eau d'hydratation et se termine par la libération d'une certaine quantité d'acide phosphorique; à ce titre on peut dire que la déformation mécanique facilite la rétrogradation de certains phosphates. La décomposition paraît d'autant plus profonde que les corps liquides en résultant, ou, plus généralement, que les corps dont les molécules prennent sous l'action de la pression une formation correspondant à l'état liquide, peuvent s'éliminer plus complètement. Le succès ou l'insuccès de la réaction se trouve donc directement en relation avec les conditions mécaniques dans lesquelles la matière est placée, plutôt qu'avec les conditions chimiques.

2°. Les phosphates primaires de calcium ou de sodium, probablement aussi celui de lithium, forment des combinaisons moléculaires avec leurs sulfates respectifs. Dans le cas des composés calciques, cette combinaison moléculaire paraît insoluble dans l'eau et sa formation peut contribuer à la rétrogradation des phosphates acides.

Liège, Février 1907.

Institut de Chimie Générale.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur l'action de l'hypochlorite de potassium sur l'amide cinnamique,

PAR M. R. A. WEERMAN.

Le résultat des expériences de BAUCKE ¹⁾ sur l'amide propiolique et de FREUNDLER ²⁾, VAN LINGE ³⁾ et JEFFREYS ⁴⁾ sur l'amide cinnamique semble démontrer, qu'avec les amides de ces acides non-saturés la réaction de HOFMANN qui transforme les amides en amines avec de l'halogène et de la potasse caustique, ne réussit pas.

Cet insuccès peut donner lieu à deux suppositions: premièrement que la liaison double empêche la transposition intramoléculaire, qu'il faut accepter dans la réaction de HOFMANN ⁵⁾, et secondement que l'amine, qui devrait se

¹⁾ Ce Rec. 15, 123.

²⁾ Bull. [3] 17, 420.

³⁾ Thèse VAN LINGE. Bâle, 1896.

⁴⁾ Am. Chem. journ. 22, 43.

⁵⁾ Vu la grande analogie qui existe entre la transposition intramoléculaire des acides hydroxamiques selon LOSSEN et la réaction de HOFMANN, cette première supposition n'était pas vraisemblable, puisque

THIELE préparait l'uréthane $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{H}}{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5}$ de l'acide cinnamohydroxamique acylé. Une seconde indication quoique moins démonstrative, pour l'analogie moins grande entre la transposition de BECKMANN et la réaction de HOFMANN, était la formation de l'isoquinoléine de l'oxime de l'aldéhyde cinnamique. (Ber. 27, 1954).

Le liquide s'échauffe et dépose bientôt des aiguilles très fines en grande quantité. Au bout de quelques heures on filtre à la trompe, ce qui est assez difficile à cause des petites dimensions des cristaux.

La masse jaune est lavée à l'alcool bouillant et à l'eau. Le dérivé uréique qui reste est assez pur; p. d. f. $\pm 218^\circ$. En le recristallisant une ou deux fois dans l'acide acétique glacial, on l'obtient pur en aiguilles p. d. f. 225° — 226° .

0.1733 gr. ont donné 0.0894 gr. H_2O et 0.4682 gr. CO_2 .

0.1654 gr. " " 0.0863 gr. H_2O et 0.4467 gr. CO_2 .

0.1654 gr. " " 13.9 c.c. N à $19\frac{1}{2}^\circ$ et 765 m.m.

Trouvé: 73.68% C, 5.78% H, 9.70% N.

73.66% C, 5.85% H.

Calculé pour $C_{18}H_{16}N_2O_2$: 73.95% C, 5.51% H, 9.59% N.

A froid, le corps est insoluble dans l'eau, l'essence de pétrole, les alcools éthylique et méthylique, l'éther, le sulfure de carbone et le benzène; il est un peu soluble dans l'alcool et le benzène bouillants, assez facilement soluble dans l'acide acétique glacial, le chloroforme et l'acétone, insoluble dans les acides minéraux et les alcalis caustiques.

Delft.

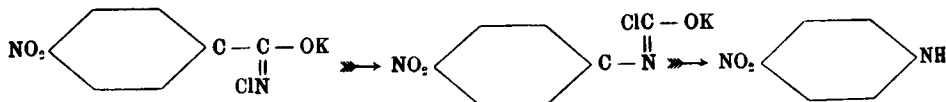
*Laboratoire de chimie de l'Ecole
supérieure technique.*

En rapport avec les publications de M. MONTAGNE sur les transpositions atomiques intramoléculaires dans les dicétones aromatiques, les glycols aromatiques et les oximes aromatiques ¹⁾ où il démontre que contrairement à la supposition de NEF, le groupe phényle transporté est lié par le même atome de carbone avant et après la transformation, je désire faire observer ici qu'on doit admettre la même chose pour

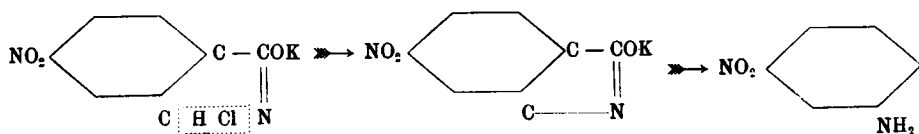
¹⁾ Rec. XXI 6 et 30; XXIV 105; XXV 376.

ce qui concerne la transposition atomique intramoléculaire, qu'il faut accepter dans la réaction de HOFMANN ¹⁾.

L'amide paranitrobenzoïque ²⁾ par exemple donne la paranitraniline:



et non la métanitriline:



Je ne sais pas que la réaction de HOFMANN puisse se faire d'une autre manière; toujours le groupe NH_2 remplace le groupe $\text{C}_{\text{NH}_2}^{\text{O}}$.

Que la réaction est intramoléculaire pour l'amide benzoïque, cela a été prouvé par M.M. VAN DAM et ABERSON ³⁾, qui ont démontré que la réaction était de premier ordre.

¹⁾ M.M. HOOGEWERFF et VAN DORP ont déjà fait remarquer l'analogie qui existe entre les transpositions des dicétones et des oximes et la réaction de HOFMANN. Rec. IX 225; VIII 175.

²⁾ Rec. VIII, 199.

³⁾ Rec. XIX, 318.

Sur la nitration du glycinanhydride,

PAR M. A. D. DONK.

Le glycinanhydride $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ fut préparé selon la méthode de FISCHER ¹⁾; une recristallisation dans l'eau suffisait pour le purifier, ainsi que le prouvait l'analyse. Bien desséché, il fut dissous dans cinq fois son poids d'acide azotique réel. Quoiqu'il se dégagât beaucoup de chaleur, une oxydation n'eut pas lieu, pas même en chauffant la solution dans une capsule en platine, au bain-marie, ou à la vapeur d'eau, car il ne se dégagait que des nuages blancs d'acide azotique. En évaporant l'excès d'acide, soit à chaud, soit à froid, dans un dessiccateur sur la soude caustique et dans le vide, il se formait une substance blanche, bien cristallisée, quelques fois de beaux prismes incolores, qui furent lavés avec un peu d'alcool, dans lequel ils étaient peu ou pas solubles et puis séchés. Cette substance est hygroscopique, très soluble dans l'eau, peu ou pas dans l'éther, la ligroïne, le chloroforme, l'acétone, le benzène, mais bien dans l'acide acétique. De la solution aqueuse, comme de celle dans l'acide acétique, l'évaporation dans un dessiccateur fournit de nouveau des cristaux. La solution aqueuse présente une réaction très acide, tant

¹⁾ Ber. d. D. Ch. G. 1905 p. 436.

au tournesol, qu'au papier à Congo, et décolore assez fortement une solution d'indigosulfonate après addition d'acide sulfurique concentré. La substance n'a pas de véritable point de fusion; elle se colore en brun à 175° puis en noir et à 235° environ elle dégage des gaz et se fond.

Les analyses élémentaires ne fournirent pas des résultats propres à me contenter cependant en égard à la réaction très acide au Congo, et à la décoloration de l'indigo, elles me faisaient supposer que j'avais affaire à un nitrate et non à un dérivé nitré. Les chiffres obtenus s'accordent mieux avec un dinitrate qu'avec un mononitrate.

Trouvé: C 21.9 %, H 3.6 %, Az 23.67 %, ou dans une autre préparation 23.05, tandis que le dinitrate contient 20 % C, 3.3 % H et 23.3 % Az, le mononitrate 27.1 % C, 3.9 % H et 23.7 % Az.

Le titrage avec de la potasse caustique en solution aqueuse, de la préparation contenant 23.05 % d'Az, donna cependant un résultat qui s'accorde avec le mononitrate; car, calculé sur l'acide azotique il fournit 35 % tandis que le mononitrate contient 35.58 % le dinitrate 52.5 % d'acide azotique.

Puisque le glycīnanhydride est une amide et que les amides donnent, ainsi qu'on le sait, des combinaisons très faibles, même avec les acides forts, combinaisons d'ordinaire faciles à décomposer par l'eau, et qu'en outre les amides elles-mêmes sont décomposées assez facilement par l'eau en présence d'acides forts, surtout à chaud, on comprend aisément la difficulté d'obtenir de la façon décrite un produit défini, absolument pur, d'autant plus qu'un dinitrate pourrait perdre de l'acide azotique par un séjour dans le vide sur la soude caustique, ainsi qu'il a été démontré pour la combinaison de la diméthylloxamide avec l'acide azotique ¹⁾. FISCHER ²⁾ lui même dit du glycīnanhy-

¹⁾ Ce Rec. 4, p. 196.

²⁾ Ber. d. D. Ch. G. 34, p. 2870.

dride que c'est une base tellement faible que ses sels sont décomposés tant par l'eau que par l'alcool, et il démontra l'addition d'eau au glycinanhydride en le chauffant avec de l'acide chlorhydrique, ce qui lui fournit la glycylglycine.

Toutefois on pourrait peut-être fournir une autre preuve de l'existence du nitrate si par un traitement avec de l'anhydride acétique selon BAMBERGER ¹⁾ on en obtint un véritable dérivé nitré; quoiqu'on ne puisse nier que d'autres combinaisons, pouvant donner peut-être aussi par l'anhydride acétique des dérivés nitrés, ne se forment pas par l'action de l'acide azotique sur le glycinanhydride.

C'est pourquoi le soi-disant nitrate de glycinanhydride fut pulvérisé très finement et ajouté à de l'anhydride acétique, dans lequel il ne se dissolvait pas entièrement. Après l'avoir abandonné quelque temps à la température ordinaire, puisque le chauffage semblait désavantageux d'après un essai provisoire dans lequel il se dégagait des vapeurs rouges, on le versa dans de l'eau froide de cinq à dix fois la quantité de l'anhydride. Le précipité fut recueilli sur un filtre, lavé et séché. Divers essais m'ont appris que pour obtenir le meilleur rendement, il ne faut pas employer un grand excès d'anhydride acétique, un peu plus du poids égal à celui du nitrate suffit; même il me semblait qu'une plus grande quantité était nuisible à l'expérience. Le rendement n'était pas toujours le même, il variait entre 50 et 80 % du poids du nitrate employé et le produit était quelques fois coloré en jaune. Quand le produit retient de l'acide ou reste trop longtemps dans la liqueur acide, il se décompose. Il est difficilement soluble dans l'éther, l'acétate éthylique, l'acétone et l'alcool, le mieux dans l'alcool méthylique chaud, dont il se dépose par le refroidissement en de très beaux prismes ou aiguilles incolores et luisantes. Il faut prendre soin de ne pas chauffer trop longtemps avec l'alcool méthylique parce qu'alors le produit se décompose. La

¹⁾ Ber. d. D. Ch. G. 28, p. 399.

substance présente une réaction très acide au tournesol, non au Congo; en la chauffant elle se colore à 160° et fond avec décomposition à 165°. Chauffée sur une lame de platine il y a déflagration. L'analyse élémentaire donna des chiffres qui s'accordent le mieux avec ceux qu'exige le mononitroglycinanhydride.

0.1301 gr. donnèrent 0.145 CO₂ et 0.0336 H₂O.

0.1482 gr. „ 33.4 c.c. d'Az à 13° et 754.6 m.m.

Donc trouvé: C 30.39%, H 2.86%, Az 26.4%.

Calculé: C 30.19%, H 3.1%, Az 26.4%.

Tandis que le dinitroglycinanhydride exigerait 23.5% de C, 1.9% H et 27.4 Az. En admettant que c'était

le mononitroglycinanhydride
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO}_2 \\ \searrow \text{CO} \end{array} \text{ j'ai} \\ \text{CO} - \text{N} - \text{CH}_2 \\ \text{H} \end{array}$$

essayé son dédoublement, en ajoutant à sa solution méthylalcoolique un excès de potasse caustique dissous dans le même alcool et en chauffant un peu, ou mieux encore en l'abandonnant à la température ordinaire.

D'après ce qu'on sait sur la conduite des nitramides, on pouvait s'attendre à la formation du sel bipotassique de l'acide nitraminoacétylaminoacétique:

NO₂NH — CH₂.CO.NH.CH₂.CO₂H ou si le dédoublement était allé plus loin, ce qui pourtant était peu vraisemblable, à celle du sel bipotassique de l'acide nitraminoacétique, à côté du glycocolle.

La solution méthylalcoolique alcaline déposa un sel de potassium en mamelons qui cependant ne contenait pas assez, ou trop de potassium pour les combinaisons attendues et non plus la teneur en azote exigée. Par dissolution dans l'alcool méthylique et précipitation par l'éther j'ai enfin réussi à obtenir un produit contenant 30.4% de potassium, tandis que le sel bipotassique de l'acide nitraminoacétylaminoacétique contient 30.8% et celui de l'acide nitraminoacétique 39.8% de potassium.

En traitant le sel potassique avec de l'acide sulfurique faible à froid et pas en excès et par extraction avec de l'éther j'ai obtenu par l'évaporation de ce dissolvant un acide incolore bien cristallisé.

Un dosage d'azote dans ce composé donna le résultat suivant: 0.1255 gr. donnèrent 25.3 c.c. d'Az à 15° et 762.6 m.m. donc 23.7 % tandis que l'acide nitramino-acétylaminoacétique contient 23.7 %, l'acide nitraminoacétique 23.3 % d'Az. Le dosage de carbone et d'hydrogène fournit les résultats suivants:

0.242 gr. donnèrent 0.2422 CO₂ et 0.0884 H₂O.

Donc trouvé: 27.29 % C et 4.05 % H.

Tandis que le premier acide contient 27.1 % C et 3.9 % H, le second 20 % C et 3.3 % H.

Il en résulte que l'acide obtenu est bien l'acide nitraminoacétylaminoacétique
 $\text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

En le chauffant il commence à se colorer à environ 140° et fond avec dégagement de gaz à 153°.

Le titrage avec de la potasse, en employant la phénol-phtaléine comme indicateur, démontra qu'il se laisse titrer très facilement.

0.0298 gr. employèrent 5.65 c.c. d'une solution de potasse contenant 0.00333 gr. par c.c. donc 0.01881 gr. de KOH, tandis que le calcul exige 0.01885 gr.

Puisqu'au premier abord il ne me semblait pas impossible que, dans le traitement du glycinanhydride avec l'acide azotique, il se serait formé la glycylglycine $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ou bien une combinaison de celle-ci avec l'acide azotique, et que peut-être cette combinaison pouvait donner par l'anhydride acétique, le nitroglycinanhydride, ou l'acide nitraminoacétylaminoacétique, j'ai pré-

paré ce corps pour le comparer au nitrate de glycinanhydride dont il a été question au commencement de ce mémoire.

La glycylglycine fut dissoute dans l'acide azotique réel, et cette solution placée dans le vide sur la soude caustique. Il s'en déposa des cristaux sous forme d'aiguilles, peu ou non solubles dans l'alcool éthylique et l'éther, solubles dans l'eau et l'alcool méthylique chaud dont il se déposait de nouveau en cristaux montrant une extinction droite de la lumière polarisée.

Un dosage d'azote fournit 21.7 % car 0.1086 gr. donnèrent 20 c.c. à 18° et 775.4 m.m. Le nitrate de glycylglycine contient 21.5 % d'Az.

Ce nitrate qui différait déjà dans sa forme et son apparence du nitrate obtenu avec le glycinanhydride est un corps beaucoup plus stable. Il fut traité de la même façon que celui-ci avec l'anhydride acétique, mais je n'ai pas réussi à en obtenir le nitroglycinanhydride, ni l'acide nitraminoacétylaminoacétique, ni un autre corps bien défini.

Un essai pour obtenir un dinitroglycinanhydride en traitant le dérivé mononitré par l'acide azotique réel et en versant le produit, qui était resté sirupeux, même après un séjour de deux mois dans le vide sur de la potasse caustique, dans l'anhydride acétique ne fournit aucun résultat.

J'ai encore essayé d'obtenir l'acide nitraminoacétylaminoacétique d'une autre manière à savoir au moyen du carbéthoxylglycylglycine éthylique. $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Ce corps fut introduit dans l'acide azotique réel; à froid il ne réagit pas, mais le fait à une douce chaleur. La solution versée dans l'eau froide donna un corps huileux qui se solidifiait à environ — 20° pour refondre déjà à environ — 15°. Je ne l'ai pas analysé mais j'ai admis que c'était le dérivé nitré du carbéthoxylglycylglycine éthylique et je l'ai traité avec une solution de potasse caustique dans l'alcool méthylique ce qui fournit un sel potassique en mamelons dont la teneur en potassium était trop forte pour

le sel bipotassique de l'acide nitraminoacétylaminoacétique et qui semblait contenir du carbonate. Je l'ai toutefois décomposé par de l'acide sulfurique faible et extrait par l'éther. J'ai obtenu ainsi un acide bien cristallisé ayant le même point de fusion que l'acide nitraminoacétylaminoacétique. Il paraît donc qu'on peut obtenir cet acide aussi de cette manière.

Leide, Septembre 1906.

*Laboratoire de chimie organique
de l'Université.*

Sur quelques sels mercuriques d'acides organiques,

PAR M. A. D. DONK.

En 1876 M. le Dr. GERHARDT SCHREIBER ¹⁾ décrit un sel mercurique qu'il obtint en faisant bouillir une solution aqueuse d'acide monochlor-acétique avec de l'oxyde mercurique précipité. Il le considère comme un sel double de glycolate mercurique et de bichlorure de mercure, ce qui s'accorde avec la composition empirique.

Il mentionne que dans ce sel le chlore ne se laisse pas trouver directement au moyen de l'azotate d'argent. Il donne bien un précipité blanc, non caséux mais cristallin, soluble dans l'acide azotique, en chauffant.

Le sel double se laisse recristalliser par l'eau et par l'alcool faible et ne contient pas d'eau de cristallisation, supporte l'échauffement jusqu' à 130° et se décompose à 135°. Dans sa solution aqueuse la potasse et la soude caustique donnent un précipité jaune d'oxyde mercurique.

L'éther extrait du bichlorure de mercure de la solution aqueuse et aussi du sel sec. Le résidu semble contenir alors du chlorure mercurieux puisqu'il noircit par l'ammoniaque et par la soude.

En m'occupant de préparer les acides glycolique et diglycolique ainsi que quelques-uns de leurs sels et d'autres dérivés, mon attention fut fixée sur le sel double mentionné

¹⁾ J. f. pr. Ch. 2^e Sér. 13, p. 458.

et j'ai tâché de préparer le sel mercurique de l'acide glycolique qui, à ce que je sais n'est pas encore connu, et d'en obtenir ce sel double en y ajoutant la quantité moléculaire de chlorure mercurique. En même temps j'ai préparé le sel double selon la méthode de SCHREIBER afin de pouvoir comparer les deux sels.

A une solution aqueuse d'acide glycolique j'ai ajouté de l'oxyde mercurique aussi longtemps qu'il en dissolvait. La solution fut ensuite placée dans un dessiccateur sur l'acide sulfurique. Il s'en déposa une masse blanche cristallisée, qui se laissa recristalliser mais ne donna pas de beaux cristaux. Un dosage de mercure fournit le résultat suivant:

0.2418 gr. de substance donnèrent 0.1600 gr. de HgS.

Trouvé: 57.0%. Calculé pour $C_4H_6O_6Hg$: 57.1%.

C'est donc le glycolate mercurique. Une certaine quantité de ce sel avec la quantité équivalente de chlorure mercurique furent dissous dans l'eau, la solution fut d'abord un peu concentrée au bain-marie puis placée dans un dessiccateur où elle déposa de beaux cristaux limpides et incolores.

Ces cristaux ne perdent pas en poids par un chauffage à 110° durant quatre heures; ils ne contiennent donc pas d'eau de cristallisation. J'y ai dosé le mercure avec le résultat suivant:

0.3248 gr. donnèrent 0.2432 gr. HgS.

Donc trouvé: Hg 64.4%. Calculé pour $C_4H_6O_6Cl_2Hg_2$: Hg 64.8%.

Le même sel préparé selon SCHREIBER avait le même aspect, des aiguilles prismatiques.

Si l'on ajoute à une solution aqueuse de ce sel double une solution d'azotate d'argent il se forme d'abord un précipité blanc, qui devient bientôt jaunâtre et qui se dissout surtout si l'on ajoute de l'acide azotique; si l'on a ajouté un excès d'azotate d'argent le précipité est du chlorure d'argent, qui ne se dissout plus.

J'ai analysé le précipité formé en ajoutant de l'azotate d'argent jusqu'à ce que la liqueur filtrée se troublait par l'addition d'acide chlorhydrique.

Ce précipité chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène fournit de l'argent pur 66.2%. J'ai dosé aussi le mercure qu'il contenait, ainsi que le chlore, en le chauffant avec de la chaux et j'ai trouvé 22.5% de Cl et 4.5% de Hg.

Or en ajoutant de l'azotate d'argent au sel double il se forme de l'azotate de mercure, qui dissout le chlorure d'argent ¹⁾; si l'on ajoute de l'acide azotique il se forme encore du nitrate de mercure.

Au reste beaucoup de sels organiques du mercure donnent des sels doubles avec le chlorure mercurique, qui tous se comportent de la même façon. Tels sont l'acétate, le propionate, le lactate, le succinate etc. J'en ai isolé et analysé quelques-uns; mais pas tous ont été obtenus à l'état de pureté suffisante.

Le diglycolate mercurique paraît ne pas en donner selon mon expérience. Car, en agitant une solution aqueuse de l'acide diglycolique avec de l'oxyde jaune de mercure, j'ai obtenu une poudre blanche que je crois être le diglycolate mercurique. Je l'ai dissout dans une solution chaude de chlorure mercurique dont il a cristallisé en des aiguilles microscopiques. Un dosage de mercure fit voir que ce n'était pas le sel double mais le diglycolate mercurique lui-même.

0.2804 gr. donnèrent 0.1970 gr. HgS.

Donc trouvé: Hg 60.4%. Calculé pour $C_4H_4O_5Hg$: Hg 60.2%.

L'acétate mercurique en solution aqueuse est décomposé par la chaleur en séparant de l'oxyde mercurique; il en est de même pour le sel double. Cependant en laissant une solution des deux sels dans un dessiccateur sur l'acide sulfurique, il en cristallise un sel double; combinaison d'une molécule d'acétate avec une molécule de chlorure mercurique, $(CH_3 \cdot CO_2)_2Hg + HgCl_2$, ainsi que l'analyse le démontre.

¹⁾ LIEBIG. Jahresber. 1851, p. 369. WACKENRODER. Ann. 41, p. 317. DEBRAY. Cpt. rend. 70, p. 995.

Dosage du mercure: 0.3232 gr. donnèrent 0.255 gr. HgS; 0.3874 gr. donnèrent 0.3052 gr. HgS. Dosage du chlore: 0.3874 gr. donnèrent 0.179 gr. AgCl.

Donc trouvé: Hg 68%, Hg 67.91%, Cl 11.43%.

Calculé pour $C_4H_6O_4Cl_2Hg_2$: Hg 67.91%, Cl 12.50%.

La combinaison du propionate mercurique avec le chlorure mercurique fut préparée de la même façon que l'acétate, puisqu'elle se décompose aussi par la chaleur. Elle cristallisait en mamelons composés de petites aiguilles. Elle ne contient pas d'eau de cristallisation. Elle fond à environ 87° et devient tout à fait transparente à $\pm 94^\circ$ ¹⁾.

Voici les résultats d'un dosage de mercure et de chlore
0.276 gr. donnèrent 0.208 gr. HgS. 0.4010 gr. donnèrent 0.1894 gr. AgCl.

Donc trouvé: Hg 64.9%, Cl 11.68%.

Calculé pour $C_6H_{10}O_4Cl_2Hg_2$: Hg 64.8%, Cl 11.5%.

Le succinate mercurique du commerce fut bouilli avec de l'eau et du chlorure mercurique; il ne se dissolvait pas tout à fait. Filtré il y avait donc du chlorure mercurique en excès. Par le refroidissement il en cristallisa un sel en de très belles aiguilles, qui cependant contenaient un excès de mercure de 2%. Il contenait donc probablement un excès de chlorure mercurique que j'ai tâché d'éloigner en le traitant à l'éther; ce qui pourtant n'a pas réussi par ce que non seulement le succinate mercurique, mais aussi le sel double se dissolvent un peu dans ce liquide. Je n'ai pas obtenu cette combinaison à l'état pur.

Leide, Septembre 1906.

Labor. de Ch. Org. de l'Univ.

¹⁾ Le propionate mercurique lui-même fond selon RENARD, *Bullet.* 47 à 110°.

**L'action de l'acide azotique réel sur la triméthylène-uréine
et sur l'hydro-uracil,**

PAR M.M. A. P. N. FRANCHIMONT et H. FRIEDMANN.

Ce travail a été entrepris afin de vérifier par de nouveaux exemples la règle trouvée il y a longtemps par l'un de nous, et concernant l'action de l'acide azotique réel sur les dérivés cycliques qui contiennent le groupe AzH placé entre le groupe CO et un résidu d'hydrocarbure saturé. Cette vérification était devenue nécessaire à cause d'une exception trouvée par M. Donk dans le glycollanhydride; cette exception exigeait soit une modification de la règle ou tout autre explication satisfaisante. Comme on le verra les deux substances dont il s'agit ici se comportent selon la règle.

La triméthylène-uréine fut préparée d'une façon analogue à celle qu'ont indiquée M.M. Fischer et Koch ¹⁾ c'est à dire en chauffant la triméthylènediamine avec le carbonate méthylique (au lieu d'éthylique). Son point de fusion fut trouvé à 262° C. au lieu de 260°.

L'uréine se dissout aisément dans l'acide azotique réel et si l'on verse après quelque temps cette solution dans l'eau froide il se sépare un corps blanc, cristallisé, qui filtré et lavé fut recristallisé par l'alcool, dans lequel il forme de belles aiguilles blanches.

L'analyse fit voir que c'est la dinitrotriméthylène-uréine.

¹⁾ Ann. d. Ch. 232, p. 224.

0.1852 gr. donnèrent 0.1710 gr. CO_2 et 0.057 gr. H_2O .

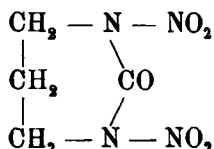
0.1784 gr. donnèrent 45 c.c. d'Az à $18^\circ 5$ et 765 m.m.

Donc trouvé: C 25.1% H 3.4% Az 29.3%.

Calculé pour $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{Az}_4$: C 25.26% H 3.16% Az 29.47%.

Pour démontrer sa structure nous l'avons fait bouillir avec de l'eau, ce qui dégage de l'acide carbonique et produit la triméthylènedinitramine ¹⁾ reconnue à son point de fusion et ses autres propriétés par exemple sa solubilité dans l'eau etc.

La dinitrotriméthylène-urée a donc la formule



L'hydro-uracil (β lactylurée) fut préparé de la manière indiquée par H. WEIDEL et E. ROITHNER ²⁾ au moyen d'hypobromite et de succinamide.

Il se dissout dans l'acide azotique réel avec dégagement de chaleur et si l'on abandonne la solution pendant une heure à la température ordinaire, qu'on la refroidit ensuite et qu'on y ajoute de la glace, elle dépose un corps cristallisé qui est le dérivé nitré ³⁾. On peut aussi chauffer la solution dans l'acide azotique au bain-marie sans qu'une oxydation ait lieu, et même l'évaporer, toujours on obtient le même dérivé, mais pas toujours immédiatement à l'état pur. Après l'avoir filtré, lavé et séché dans le vide sur de la potasse, on peut le recristalliser par l'eau, mais il vaut mieux prendre l'alcool méthylique, ou de préférence l'éther acétique, par ce qu'il est décomposé par l'eau et aussi un

¹⁾ Ce Rec. VII p. 350.

²⁾ Monatsh. 17, p. 174 (1896).

³⁾ M. TAFEL. Ber. d. D. ch. G. 33, p. 3385, qui ne s'est pas servi de l'acide azotique réel, dit qu'on peut faire bouillir longtemps une solution de l'hydro-uracil dans de l'acide azotique concentré, mais qu'on obtient l'hydrouracil inattaqué en diluant ensuite cette solution avec de l'eau.

peu par l'alcool méthylique. Il forme de petits cristaux incolores, luisants, se décomposant entre 155° et 158°. Le composé ne se dissout que peu dans l'éther, la ligroïne, le benzène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. Il a été recristallisé dans l'éther acétique, qui en dissout environ 5 pour cent à l'ébullition, et en dépose les deux tiers environ par le refroidissement.

L'analyse a donné les chiffres suivants:

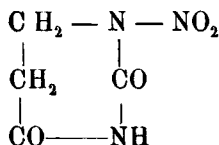
0.1654 gr. donnèrent 0.1830 gr. CO₂ et 0.0466 gr. H₂O.

0.1758 gr. donnèrent 40.4 c.c. d'Az à 20° et 776 m.m.

Donc trouvé: C 30.17% H 3.13% Az 26.7%.

Calculé pour C₄H₅O₄N₃: C 20.18% H 3.14% Az 26.4%.

C'est donc le nitrohydro-uracil de la formule



ainsi qu'il suit de sa décomposition par l'eau bouillante, analogue à celle de la nitrohydantoïne.

Si l'on fait bouillir le composé nitré avec dix ou vingt fois son poids d'eau il se dégage de l'acide carbonique, une molécule par molécule. Trouvé 27.4% calculé 27.6%. En évaporant ensuite la solution aqueuse on obtient un corps incolore en magnifiques cristaux, très facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool chaud dont il se dépose par le refroidissement, fondant à 122° sans décomposition et donnant à l'analyse les chiffres suivants:

0.1666 gr. donnèrent 0.1662 gr. CO₂ et 0.078 gr. H₂O

0.1604 " " 44 c.c. d'Az à 20° et 768 m.m.

0.1554 " " 43 " " " 17° et 754 m.m.

Donc trouvé: C 27.2% H 5.2% Az 31.7%.

Calculé pour C₃H₇O₃Az₃: C 27.06% H 5.2% Az 31.58%.

Ils ont donc la composition de la β-nitraminopropionamide. NO₂.NH.CH₂.CH₂.CO.NH₂.

Nous en avons obtenu l'acide β-nitraminopropio-

nique $\text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ en la chauffant avec une lessive de soude caustique d'environ 10 %, en proportion de deux molécules de soude sur une de l'amide, jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniaque cessât. Après refroidissement nous avons ajouté la quantité nécessaire d'acide sulfurique faible pour libérer l'acide nitraminopropionique. Par évaporation dans un dessiccateur il en cristallisa d'abord du sulfate de sodium qui fut séparé par filtration; au liquide filtré on a ajouté de l'alcool ce qui précipita une seconde quantité de sulfate. La solution alcoolique filtrée laissa par évaporation spontanée un liquide huileux qui finit par se cristalliser en de longues aiguilles facilement solubles dans l'éther et cristallisant à nouveau de cette solution. Le point de fusion fut trouvé à 73°

Un dosage d'azote donna le chiffre suivant:

0.1866 gr. donnèrent 33.8 c.c. d'Az à 20° et 772 m.m.

Donc trouvé: 20.9% d'Az.

Calculé pour $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4\text{Az}_2$: 20.9% d'Az.

On peut aussi épuiser la solution par l'éther, sécher cette solution par le sulfate de sodium fondu et l'évaporer.

Nous avons préparé encore le sel de barium en ajoutant à une solution aqueuse d'une molécule de l'acide une solution d'une molécule d'hydrate de barium ce qui fournit un précipité, qui lavé et séché à l'air contenait 47.3 % de Ba, car 0.248 gr. donnèrent 0.1998 gr. BaSO_4 .

Le sel fut recristallisé par l'eau bouillante; alors il forme de jolis petits cristaux dont 0.2231 gr. fournirent 0.1810 gr. BaSO_4 c'est à dire 47.7 % de Ba; d'après ces dosages le sel contient une molécule d'eau qu'il ne perd pas dans un dessiccateur sur l'acide sulfurique, et a donc la formule $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4\text{Az}_2\text{Ba} + 1 \text{H}_2\text{O}$ qui exige 47.7 % de Ba. Il est peu soluble dans l'eau froide et aussi dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool. Chauffé sur une lame de platine il déflagre.

On peut aussi l'obtenir directement de l'amide en faisant bouillir celle-ci avec de l'eau de baryte.

Une solution du sel barytique donne un précipité blanc avec l'azotate d'argent. Ce précipité ne se dissout que dans une très grande quantité d'eau bouillante, d'où il se cristallise en des aiguilles très fines. Ces aiguilles, qui ne fondent pas lorsqu'on les chauffe mais déflagrent contiennent deux atomes d'argent et pas d'eau.

0.1742 gr. ont donné 0.1434 AgCl.

Donc trouvé: Ag 61.9%.

Calculé pour $C_3H_4O_4Az_2Ag_2$: Ag 62%.

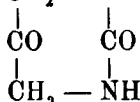
Elles sont donc le sel argentique de l'acide β -nitraminopropionique et l'acide β -nitraminopropionique se comporte par conséquent comme un acide bibasique, ainsi qu'on pouvait s'y attendre d'après les recherches de HANTZSCH et METCALF ¹⁾ sur l'acide nitramino-acétique.

¹⁾ Ber. d. Ch. G. 29, p. 1680.

**Sur quelques dérivés de la diamino-acétone
(1.3. diaminopropanone),**

PAR *M.M.* A. P. N. FRANCHIMONT et H. FRIEDMANN.

Ayant besoin pour d'autres recherches de l'acétone-uréine $\text{CH}_2 - \text{NH}$



nous voulions préparer ce composé au moyen de la diamino-acétone, mais malheureusement nous n'avons pas encore réussi à l'obtenir quoique nous ayons varié nos tentatives de différentes manières.

L. RÜGHEIMER avait dit ¹⁾ que l'éther chloroformique réagit avec la diaminoacétone en produisant un corps cristallisant, par l'alcool chaud, en écailles blanches et brillantes, qu'il présumait être ce dérivé de l'urée. Mais comme il n'en disait pas plus, semblait ne pas l'avoir analysé, n'indiquait pas même de point de fusion, ni les conditions dans lesquelles il l'avait obtenu, nous présumons qu'il a eu un tout autre corps entre les mains, ainsi qu'on le comprendra par ce qui suit.

Nous avons préparé la combinaison de l'acide chlorhydrique avec la diamino-acétone selon GEORG KALISCHER ²⁾.

Ce chlorhydrate contient une molécule et demie d'eau

¹⁾ Ber. d. D. ch. G. 25, p 1568.

²⁾ Ber. d. D. Ch. 28, p. 1519.

lorsqu'on le laisse se cristalliser d'une solution aqueuse, à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique, afin d'éviter qu'elle se colore, à la température ordinaire dans un dessiccateur sur l'acide sulfurique. Si on le précipite par l'alcool de sa solution aqueuse il est anhydre, ainsi que lorsqu'il se cristallise d'une solution chaude dans l'acide acétique faible, par le refroidissement.

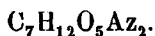
Des dosages d'acide chlorhydrique par l'azotate d'argent donnèrent pour le sel anhydre, précipité par l'alcool, 45.29 % car 0.4962 gr. donnèrent 0.8830 gr. AgCl, pour celui cristallisé dans l'acide acétique faible 45.33 % car 0.6632 gr. donnèrent 1.1810 gr. AgCl tandis que la théorie exige 45.34 %.

Le sel hydraté fournit 38.80 % ClH.

0.3438 gr. donnèrent 0.5242 gr. AgCl, théorie 38.83 %.

Il perd son eau de cristallisation dans un vase dessiccateur sur l'acide sulfurique d'abord rapidement puis lentement. 0.4284 gr. perdirent 0.0592 gr. H₂O; donc trouvé 13.8 %, calculé 14.36 %.

Acétone 1.3 diuréthane méthylique.



Ce corps fut toujours obtenu dans l'action du chloroformiate méthylique sur le chlorhydrate de diamino-acétone en solution aqueuse, en présence d'alcali caustique, de carbonate et même d'acétate de sodium, non seulement en faisant réagir deux molécules du chloroformiate sur une du chlorhydrate, mais aussi en employant des quantités équimoléculaires.

Un mélange de carbonate de sodium anhydre et de chlorhydrate ne réagit pas avec le chloroformiate, même en le chauffant, mais dès qu'on y ajoute un peu d'eau (ou un mélange d'eau et d'alcool pour modérer la réaction) il s'échauffe spontanément de sorte qu'il faut refroidir, et

il dégage de l'acide carbonique. Si l'on n'a employé qu'une molécule de chlorhydrate par molécule de chloroformiate, le liquide ainsi que le précipité sont fortement colorés en brun, mais si l'on a employé deux molécules de chloroformiate le liquide n'est que coloré en jaune. On filtre et l'on dissout le précipité dans l'alcool chaud où se dépose par le refroidissement un corps incolore, cristallisé en belles aiguilles. On en obtient encore un peu en épuisant l'eau mère par l'éther mais le rendement laisse toujours à désirer. Après recristallisation il fond à 154° sans décomposition. Résultats de l'analyse.

0.1655 gr. donnèrent 0.2506 gr. CO_2 et 0.0884 gr. H_2O .

0.1874 gr. , 22.4 c.c. d'Az à 17° et 762 m.m.

0.1526 gr. , 18.2 c.c. d'Az à $18^{\circ}5$ et 764 m.m.

Donc trouvé : C 41.29%, H 5.93%, Az 13.8 et 13.9.

Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Az}_2$: C 41.17%, H 5.88%, Az 13.7%.

C'est donc l'acétone 1.3.di-uréthane méthyl-
lique $\text{CH}_2 - \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$



Si l'on chauffe l'uréthane, on observe un dégagement régulier de gaz entre 225° et 230° tandis que le liquide se colore de plus en plus; après refroidissement on obtint une masse noire dont la majeure partie se dissout dans l'alcool chaud et se dépose par le refroidissement en flocons bruns que nous ne sommes pas parvenus à purifier.

L'uréthane est soluble dans l'acide chlorhydrique fort et si l'on abandonne cette solution à l'air elle en cristallise intacte, ainsi que le point de fusion et un dosage d'azote le démontrèrent. Si l'on évapore la solution chlorhydrique au bain-marie le résidu a encore le point de fusion du corps intact. Si l'on chauffe la solution en tube scellé à 100° pendant une heure on obtient un liquide brun foncé, qui par évaporation donne une masse brune cristallisée, se dissolvant aisément dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Par

addition d'alcool à la solution aqueuse il en cristallise de longues aiguilles du chlorhydrate de diamino-acétone. Il est donc prouvé qu'elle se dédouble dans cette circonstance.

L'uréthane se dissout dans l'acide azotique réel et l'on peut impunément chauffer cette solution jusqu'à l'ébullition. Si on la verse dans l'eau il s'en sépare d'abord un liquide huileux qui cependant ne tarde pas à se cristalliser. Ce produit se dissout facilement dans l'alcool chaud, peu dans l'alcool froid et est presque insoluble dans l'eau. Il se dissout facilement dans l'éther chaud et se cristallise de cette solution en de longues aiguilles très fines se groupant en étoiles. Après recristallisation le point de fusion se fixa à 77° C.

L'analyse donna les résultats suivants:

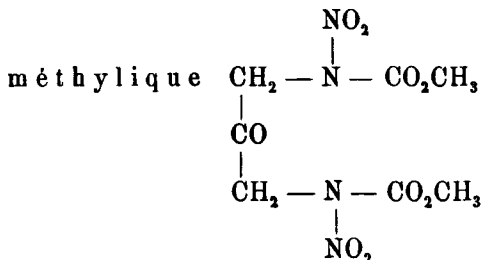
0.1256 gr. donnèrent 0.1306 gr. CO_2 et 0.0376 gr. H_2O .

0.1726 gr. „ 29 c.c. d'Az à 20° et 754 m.m.

Donc trouvé: C 28.35%, H 3.32%, Az 19.—%.

Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Az}_4$: C 28.57%, H 3.4%, Az 19.—%.

C'est donc l'acétone 1.3.dinitro-uréthane



1.3.diacétamino-acétone $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Az}_2$.

Pour obtenir ce composé le chlorhydrate de diamino-acétone fut mêlé à de l'acétate de sodium fondu et pulvérisé dans la proportion d'une molécule du premier corps sur deux du second; puis on y ajouta un grand excès d'anhydride acétique. Le mélange s'échauffa spontanément,

mais pour être sûr que la réaction soit terminée on le chauffa encore durant une heure, puis on filtra pour séparer le chlorure de sodium et l'on évapora au bain-marie jusqu'à ce qu'il commençât à se cristalliser. Les cristaux furent séparés et recristallisés par l'alcool. Le produit est incolore et se présente sous la forme de paillettes nacrées, fondant à 200°, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

Résultats de l'analyse:

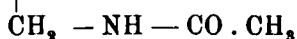
0.1844 gr. donnèrent 0.3286 gr. CO_2 et 0.1158 gr. H_2O .

0.1730 gr. 24.6 c.c. d'Az à 19° et 764 m.m.

Donc trouvé: C 48.6%, H 6.9%, Az 16.4%.

Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Az}_2$: C 48.8%, H 6.9%, Az 16.27%.

C'est donc $\text{CH}_2 \cdot \text{NH} - \text{CO} \cdot \text{CH}_3$



1. 3. diacétamino-acétone.

Nous continuons nos efforts pour obtenir l'acétone-urée.

Sur quelques pipéridides,

PAR M.M. A. P. N. FRANCHIMONT, W. VAN RIJN et
H. FRIEDMANN.

En 1896 ¹⁾ j'ai publié quelques observations concernant l'action de l'acide azotique réel sur la pipéridine et quelques-uns de ses dérivés.

J'ai démontré que, quoique la pipéridine elle même ne soit pas attaquée ²⁾, on peut distinguer trois sortes de pipéridides 1^o celles qui ne sont pas attaquées telles que l'oxalpipéridide ³⁾ et la trichloracétpipéridide ⁴⁾ (qui peut-être est attaquée à la longue); 2^o celles qui sont attaquées immédiatement en donnant la nitropipéridine telles que la pipérylurée ⁵⁾ et la benzènesulfonpipéridide ⁶⁾; 3^o celles qui sont oxydées, ou mieux déhydrogénées, et nitrées à la fois telles que la pipéryluréthane ⁷⁾ et la picrylpipéridide ⁸⁾.

Voulant continuer ce travail afin d'apprendre à mieux pénétrer les causes de cette conduite différente des pipéridides j'ai fait préparer déjà en 1899 par Mr. le Dr. W. VAN

¹⁾ Ce Rec. XV, p. 64.

²⁾ Ce Rec. VIII, p. 299.

³⁾ Ce Rec. XV, p. 67.

⁴⁾ Ce Rec. XV, p. 71.

⁵⁾ Ce Rec. VIII, p. 301.

⁶⁾ Ce Rec. XV, p. 72.

⁷⁾ Ce Rec. VIII, p. 300.

⁸⁾ Ce Rec. XV, p. 74.

RIJN deux pipéridides homologues de l'oxalpipéridide à savoir: la malonpipéridide et la succinpipéridide qui n'ont pas encore été décrites; mais par le départ de ce chimiste le travail n'a pas été continué.

Plus tard j'ai préparé la sulfonpipéridide ¹⁾ et j'ai trouvé qu'elle donne très facilement avec l'acide azotique réel la nitropipéridine.

Enfin dans le courant de cette année j'ai fait préparer par M. le Dr. H. FRIEDMANN les pipéridides des acides ortho- et paranitrobenzoïques inconnues jusqu'ici, ainsi que celle de l'acide métanitrobenzoïque décrite par M. C. SCHOTTEN ²⁾.

Les trois dernières ne sont pas attaquées par l'acide azotique réel, tandis que la succinpipéridide donne la nitropipéridine.

Malonpipéridide. $C_{13}H_{22}O_2Az_2$.

Ce corps a été préparé en faisant bouillir un mélange d'une molécule de malonate éthylique et un peu plus que deux molécules de pipéridine pendant dix huit heures. Puis on distilla l'excès de pipéridine et celle qui était restée intacte. Le résidu qui était coloré en brun fut dissout dans l'éther et décoloré par le noir animal. Après quelques semaines on obtint des cristaux, qui furent recristallisés par l'essence de pétrole. Ces cristaux avaient leur point de fusion à 57° C. ce qui ne changeait pas après trois recristallisations.

L'analyse élémentaire fournit les résultats suivants:

0.2146 gr. donnèrent 22.4 c.c. d'Az à 18° et 754 m.m.

0.2264 gr. „ 0.5441 gr. CO₂ et 0.1856 gr. H₂O.

Donc trouve: C 65.54%, H 9.1 %, Az 11.92%.

Calculé pour $C_{13}H_{22}O_2Az_2$: C 65.54%, H 9.24%, Az 11.76%.

Ces cristaux sont donc bien la malonpipéridide cherchée.

¹⁾ Selon TÖHL, FRAMM Ber. d. D. Ch. G. **27**, p. 2012.

²⁾ Ber. d. D. Ch. G. **21**, p. 2245.

Succinipipéridide $C_{14}H_{24}O_2Az_2$.

Ce corps fut préparé par le chlorure de succinyle. A quatre molécules de pipéridine dissoute dans le double de son poids d'eau on ajouta, lentement, goutte à goutte une molécule de chlorure de succinyle ce qui dégagait beaucoup de chaleur, puis on abandonna le mélange pendant une nuit. Ensuite on satura le liquide de chlorure de sodium et on l'épuisa par l'éther. La solution étherée fut distillée et le résidu placé dans le vide sur de l'acide sulfurique où il se cristallisa bientôt. Après deux recristallisations dans l'essence de pétrole le point de fusion fut trouvé à 70° C.

L'analyse élémentaire fournit les résultats suivants:

0.2292 gr. donnèrent 22.2 c.c. d'Az à 18° et 757 m.m.

0.1920 gr. " 0.4678 gr. CO₂ et 0.1636 gr. H₂O.

Donc trouvé: C 66.44 %, H 9.46 %, Az 11.14 %.

Calculé pour $C_{14}H_{24}O_2Az_2$: C 66.66 %, H 9.52 %, Az 11.11 %.

C'est donc la succinipipéridide, qui fut aussi obtenue en ajoutant une solution étherée de chlorure de succinyle à une solution de pipéridine dans le même dissolvant en refroidissant. Le chlorhydrate de pipéridine qui se forma fut séparé par filtration, après avoir ajouté quelques gouttes d'eau. La solution contenant la pipéridide fut distillée et son résidu fut recristallisé dans l'essence de pétrole; il avait le même point de fusion.

Ce corps se dissout dans l'acide azotique réel avec un faible dégagement de chaleur. La solution commence après environ une heure à produire des vapeurs rouges, si on la verse alors sur un mélange de glace et de carbonate de sodium et qu'on neutralise l'acide exactement, une distillation à la vapeur d'eau fournit un corps huileux jaunâtre ayant une odeur particulière, qui fut reconnu être la nitropipéridine.

Orthonitrobenzopipéridide. C₁₂H₁₄O₃Az₂.

L'acide orthonitrobenzoïque fut purifié selon M. TAVERNE ¹⁾ en passant par l'éther méthylique, son point de fusion fut trouvé à 147° C. Il fut transformé en chlorure qu'on distilla dans le vide. Le chlorure fut ajouté à une solution aqueuse de pipéridine à laquelle on additionna de la potasse caustique. La réaction très vive fut modérée par refroidissement avec de l'eau. Il se sépara un corps huileux épais qu'on a dissout dans l'éther. Après l'évaporation de ce dissolvant il restait une huile, qui se cristallisait après quelque temps. Les cristaux, pressés entre des couches de papier buvard, furent dissous dans l'alcool dont ils cristallisent de nouveau; ce traitement fut répété jusqu'à ce que le point de fusion restât constant, il fut trouvé à 56° C. La pipéridide forme des cristaux tabulaires, quadrangulaires, d'un jaune pâle. Très solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène et le chloroforme, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'essence de pétrole.

L'analyse donna les résultats suivants:

0.1530 gr. donnèrent 16.6 c.c. d'Az à 21° et 758 m.m.

0.1600 gr. , 0.3610 gr. CO₂ et 0.0862 gr. H₂O.

 Trouvé: C 61.53%, H 5.98%, Az 12.25%.

 Calculé pour C₁₂H₁₄O₃Az₂: C 61.53%, H 5.98%, Az 11.96%.

C'est donc l'orthonitrobenzopipéridide. Elle fut dissoute dans cinq fois son poids d'acide azotique réel, ce qui ne causa qu'un faible dégagement de chaleur. Après trois heures la solution fut versée avec précaution sur un mélange de glace et de carbonate de sodium, ce qui détermina la séparation d'un corps solide. Après neutralisation exacte la solution fut distillée à la vapeur d'eau mais il ne passa rien avec cette vapeur. Après le refroidissement on obtint un corps huileux, qu'on cristallisait par l'essence de pétrole; les cristaux furent reconnus être la pipéridide intacte.

¹⁾ Ce Rec. XVII, p. 100.

Paranitrobenzopipéridide.

Ce corps fut préparé avec le chlorure de l'acide paranitrobenzoïque pur recristallisé dans l'essence de pétrole. On y ajouta la pipéridine dissoute dans le double de son poids d'eau en agitant continuellement et en refroidissant avec de l'eau, puis on ajouta la quantité calculée de carbonate de sodium en agitant de nouveau. Après quelques heures de repos on filtra, on lava le précipité, d'abord à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique faible, enfin à l'eau et on l'exprima entre du papier buvard. On le dissolvait dans l'alcool chaud d'où il se sépara par le refroidissement en cristaux prismatiques faiblement jaunâtres, qui furent recristallisés jusqu'à ce que le point de fusion ne s'élevât plus; il fut trouvé à 120°.5 C.

Résultat de l'analyse élémentaire:

0.1746 gr. donnèrent 18.2 c.c. d'Az à 21° et 766 m.m.

0.1650 gr. , 0.3730 gr. CO₂ et 0.0896 gr. H₂O.

Donc trouvé: C 61.6%, H 6.0%, Az 11.98%.

Calculé pour C₁₂H₁₄O₃Az: C 61.53%, H 5.98%, Az 11.96%.

La paranitrobenzopipéridide est très soluble dans l'alcool chaud, assez bien dans l'éther, insoluble dans l'eau. Elle donne de longs prismes bien formés. L'action de l'acide azotique réel, examiné de la façon décrite pour le dérivé ortho est nulle dans les mêmes conditions. On retrouve le corps intact.

Métanitrobenzopipéridide.

Cette pipéridide fut préparée selon les indications de M. C. SCHOTTEN l. c. et obtenue en beaux cristaux faiblement jaunâtres se fondant à 83° C.

Traitée de la même façon que ses deux isomères avec l'acide azotique réel, elle resta intacte ¹⁾.

¹⁾ M. SCHOTTEN avait obtenu le même résultat mais avec l'acide nitrique fort et fumant l. c. p. 2246.

M. SCHOTTEN l. c. ayant avancé que la m. nitrobenzopipéridide cristallise avec de l'eau en quantités variables contenant jusqu'à 29.1 % d'eau c. à d. plus que 5 moléc. dépendant de la concentration et de la température, nous avons essayé d'obtenir aussi de telles combinaisons avec les deux isomères mais nous n'avons pas réussi; toutefois nous n'avons pas non plus obtenu les combinaisons de M. SCHOTTEN avec la m. nitrobenzopipéridide. Quand on fait bouillir l'o. nitrobenzopipéridide ou la combinaison m. avec de l'eau il ne s'en dissout que très peu et ce n'est que par l'évaporation spontanée à l'air de la solution qu'on obtient des cristaux, qui déjà après une compression rapide dans du papier buvard ne différaient que très peu du corps sec, dans leur point de fusion. Après les avoir placés dans un dessiccateur sur l'acide sulfurique ils ne perdaient en poids que tout au plus 1.1 à 1.3 %; le dérivé ortho présentait alors le point de fusion du corps sec; le point de fusion du dérivé méta restait un peu plus bas. La p. nitrobenzopipéridide se sépara par le refroidissement de la solution bouillante sous forme de fines aiguilles très courtes dont le pt. de f. fut trouvé à 120° qui s'élevait à 120°.5 par le desséchement et une perte d'eau de 1.9 %.

Puisque la métanitrobenzopipéridide avait été l'objet d'un examen cristallographique de la part de M. TENNE ¹⁾ j'ai prié M. le Dr. F. M. JAEGER d'examiner les deux isomères ce qu'il a bien voulu faire, ce dont je le remercie ouvertement. Voici ce qu'il m'a écrit sur son examen.

Orthonitrobenzopipéridide.

La substance cristallise d'une solution dans l'alcool, sous forme de cristaux très grands diaphanes, de couleur jaunâtre, et limités de plans bien développés et luisants. Ces cristaux montrent une plasticité assez considérable; souvent les

¹⁾ B. d. D. Ch. G. 21, p. 2245.

arêtes sont arrondies, et les mesures exactes sont alors impossibles. Mais il y a aussi beaucoup de cristaux très nets, qui ne possèdent aucune anomalie si ce n'est qu'ils sont souvent striés dans la zone de l'axe vertical.

La symétrie est triclinique-pinacoïdale; les paramètres sont calculés à:

$$a : b : c = 1.3444 : 1 : 0.9672.$$

$$A = 100^{\circ} 11'$$

$$B = 92 \quad 20\frac{1}{2}$$

$$C = 71 \quad 22\frac{1}{2}$$

$$\alpha = 101^{\circ} 34'$$

$$\beta = 95 \quad 59\frac{1}{3}$$

$$\gamma = 70 \quad 36$$

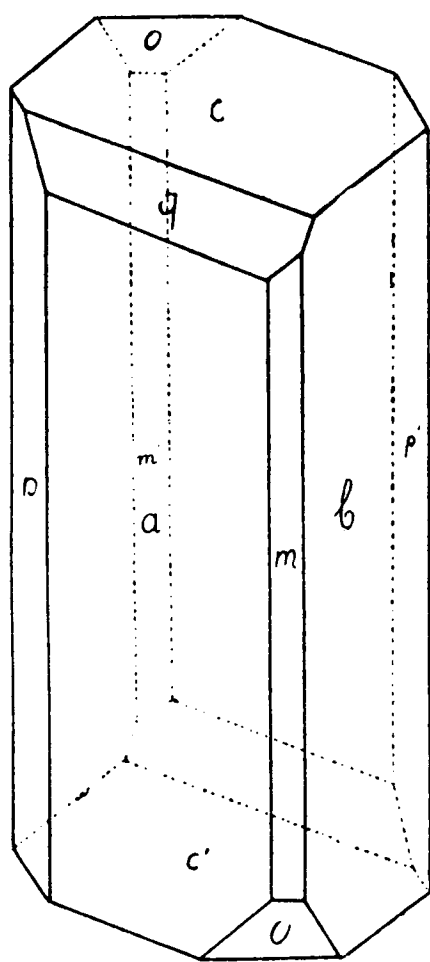


Fig. 1.
Orthonitrobenzopipéridide.

Les cristaux ont l'aspect de la figure 1; ils sont développés parallèlement à l'axe c . Les formes observées sont: $a = \{100\}$, très grand et luisant, un peu plus large que $b = \{010\}$, qui donne aussi de bons reflets; $c = \{001\}$, bien développé et très luisant; $o = \{\bar{1}\bar{1}1\}$, grand et donnant de bons reflets, mais aussi peu développé; $q = \{\bar{1}01\}$, très luisant, pas large; $s = \{\bar{1}01\}$, très étroit, souvent absent tout à fait; $m = \{110\}$, pas large, donnant des reflets roux; $p = \{1\bar{1}0\}$, un peu plus large, et bien luisant.

Les angles observés et calculés sont:

	Mesurés.	Calculés.
$a : b = (100) : (010) = *$	$108^{\circ} 37'$	—
$b : c = (010) : (001) = *$	$79 \quad 49$	—
$c : a = (001) : (100) = *$	$87 \quad 39\frac{1}{2}$	—
$c : q = (001) : (101) = *$	$35 \quad 55$	—
$b : m = (010) : (110) = *$	$42 \quad 11\frac{1}{2}$	—
$a : m = (100) : (110) =$	$66 \quad 26$	$66^{\circ} 26'$
$a : p = (100) : (1\bar{1}0) =$	$42 \quad 1$	$42 \quad 0\frac{3}{4}$
$b : p = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}0) =$	$29 \quad 22$	$29 \quad 21\frac{3}{4}$

	Mesurés.	Calculés.
$a:q = (100):(101) =$	51° 55'	51° 44½'
$c:o = (001):(\bar{1}\bar{1}1) =$	52 42	52 37½
$b:o = (010):(\bar{1}\bar{1}1) =$	61 59½	62 18
$a:o = (\bar{1}00):(\bar{1}\bar{1}1) =$	72 59½	72 58
$a:s = (\bar{1}00):(101) =$	54 41	51 34
$s:c = (101):(001) =$	37 39½	37 46½

Plan de clivage parfait est $\{100\}$; de plus, bien parallèlement à $\{001\}$.

Sur a et b extinction inclinée aux arêtes limitrophes; sur des lamelles minces de $\{100\}$, on observe au bord du champ de vision une hyperbole, avec une dispersion des couleurs extrêmement grande, et $\varrho > \nu$.

Le poid spécifique des cristaux, à 15° C., fut déterminé à 1.345; alors le volume équivalent est: 173.97.

Paramètres topiques: $\chi:\psi:\omega = 7.0611:5.2564:5.0803$.

Paranitrobenzopipéridide.

La substance cristallise de l'acétate d'éthyle, sous forme de grands cristaux d'un jaune pâle. Ceux-ci sont aplatis suivant deux plans voisins de $\{110\}$ et $\{120\}$. Ils sont très luisants et montrent des valeurs d'angles assez constantes pour des mesures exactes.

La symétrie est rhombique-bisphénoïdale. Les paramètres sont:

$$a:b:c = 1.1128:1:0.9620.$$

Formes observées: $q = \{011\}$, très large et bien luisant; $s = \{021\}$, un peu plus étroit, mais aussi bien luisant que q ; $c = \{001\}$, étroit, mais donnant des reflets très nets; $b = \{010\}$ manque souvent n'est jamais plus que presque

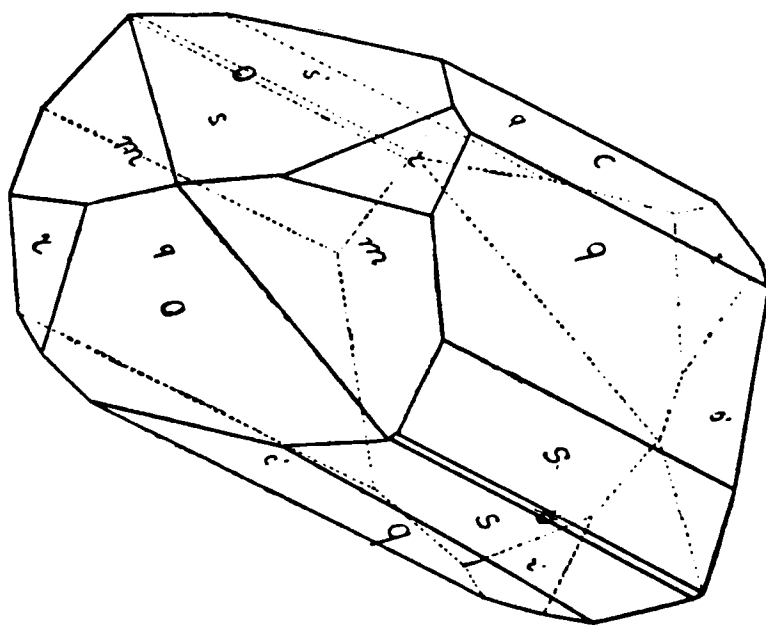


Fig 2.
Paranitrobenzopipéridide.

invisible, et n'a que le seul plan (010); $m = \{110\}$ très luisant et bien développé; $o = \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, pas très grand mais assez bien développé et donnant de bons reflets du signal; $r = \{101\}$, de grandeur moyenne et bien luisant.

L'aspect des cristaux est allongé parallèlement à l'axe a , et applati selon l'axe c .

Les angles mesurés et calculés sont:

	Mesurés.	Calculés.
$c:r = (001):(101) = *$	40° 50½'	—
$c:q = (001):(001) = *$	43 53½	—
$o:m = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}0) =$	116 10	116° 10'
$o:q = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(\bar{0}\bar{1}\bar{1}) =$	31 55	31 55
$q:s = (011):(021) =$	18 36	18 38¾
$b:s = (010):(021) =$	27 30½	27 27¼
$o:r = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(\bar{1}01) =$	36 1	36 2¾
$q:m = (\bar{0}\bar{1}\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}0) =$	58 51	58 57½
$m:r = (\bar{1}\bar{1}0):(\bar{1}0\bar{1}) =$	64 5	64 5
$r:q = (101):(\bar{0}\bar{1}\bar{1}) =$	56 57	56 57¾
$c:o = (001):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	52 16½	52 17½
$o:m = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}0) =$	37 49½	37 42½
$c:m = (001):(\bar{1}\bar{1}0) =$	90 6	90 0
$b:o = (010):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	126 3	126 2¾

Donc les angles mesurés et calculés s'accordent très bien entre eux.

Un clivage distinct a lieu parallèlement à o et à m ; mais ni l'un ni l'autre ne sont assez prononcés.

Dans la zone de l'axe a , l'orientation des sections principales optiques, est normale à l'axe de cette zone.

Le plan des axes optiques est $\{100\}$; l'orientation de la bissectrice aiguë, et la dispersion ne pouvaient être observés. Le densité des cristaux à 15° C, fut déterminée à 1.310; alors le volume équivalent est: 179.39. Les paramètres topiques sont calculés à:

$$\chi : \psi : \omega = 6.1351 : 5.5131 : 5.3037.$$

L'analogie dans la structure moléculaire des trois dérivés isomères, étudiés ici, est très évidente.

Le poids spécifique du dérivé-méta, mesuré par M. le professeur TENNE, fut déterminé à 15° C; la valeur trouvée est de 1.330. Alors le volume équivalent est: 176.69, et les paramètres du réseau cristallin sont calculés à:

$$\chi : \psi : \omega = 4.9191 : 6.1697 : 5.8261.$$

Quoique la symétrie des cristaux diffère assez considérablement, il y a cependant une analogie morphotropique des réseaux cristallins, qui se manifeste, quand on compare les dérivés ortho-, et para- entr' eux, et puis avec le dérivé méta-, qui diffère bien plus des deux dérivés mentionnés:

$$\text{Ortho-D.: } a : b : c = 1.3444 : 1 : 0.9672 \quad \beta = 95^{\circ}59\frac{1}{2}$$

$$\text{Para-D.: } a : b : c = 1.1128 : 1 : 0.9620 \quad \beta = 90^{\circ}$$

$$\text{Méta-D.: } a : b : c = 0.7973 : 1 : 0.9443 \quad \beta = 92^{\circ}9\frac{1}{4}.$$

Or il est à remarquer, que la proportion $b : c$ ne varie presque pas, tandis que celle de $a : b$ diminue continuellement, la différence de ces proportions chez les dérivés ortho et para étant environ trois quarts de celle chez les dérivés para et méta (0.2316 et 0.3155 rel.); de plus, l'angle β a des valeurs oscillant autour de 90°. Chez le dérivé triclinique, l'angle B, qui joue le même rôle que β chez le dérivé monoclinique, est de 92° 20 1/2'. Alors l'inclinaison des deux sections principales {100} et {001} des deux réseaux cristallins, est identique chez les deux dérivés.

Les volumes spécifiques à l'état solide sont les plus grands chez les dérivés de la plus basse symétrie: de plus, les différences sont égales:

	Volume spéc.	
Ortho	173.97	Diff. 2.73.
Méta	176.70	
Para	179.40	Diff. 270

Le dérivé para possède la plus grande symétrie, le dérivé ortho la moindre.

Dinitrobenzopipéridides.

Pour compléter un peu plus ce travail nous avons encore préparé les pipéridides des acides dinitrobenzoïque 1. 2. 4 et 1. 3. 5. afin de les soumettre à l'action de l'acide azotique réel à la température ordinaire.

Les acides furent transformés en chlorures au moyen du pentachlorure de phosphore; l'oxychlorure de phosphore fut enlevé par distillation sous pression réduite, et le résidu recristallisé. Le chlorure de l'acide 1. 2. 4 avait le point de fusion 46° qui s'accorde avec celui qui a été trouvé par M.M. COHEN et ARMES ¹⁾. Un dosage de chlore fournit 15.2 % au lieu de 15.4 % de Cl. Le chlorure de l'acide 1. 3. 5 recristallisé dans l'éther avait le point de fusion de 67° . C'est aussi celui que M.M. COHEN et ARMES ²⁾ indiquent. Mais comme M.M. L. BEREND et F. HEYMAN ³⁾ indiquent 74° pour le chlorure distillé dans le vide et recristallisé, nous l'avons traité aussi de cette façon sans réussir cependant à faire monter le point de fusion jusqu'à 74° . Un dosage de chlore fournit 15.3 % au lieu de 15.4 % le corps est donc assez pur.

Sur ces chlorures dissous dans le benzène nous avons fait réagir la pipéridine, également dissoute dans le benzène. Les pipéridides formées restent dissoutes dans le benzène. On peut les précipiter de cette solution par l'addition d'essence de pétrole puis recristalliser dans l'alcool.

Celle de l'acide 1. 2. 4 donc la 2. 4 dinitrobenzopipéridide se présente alors sous forme de très fines et très longues aiguilles faiblement colorées en jaune. Le point de fusion se trouve à 159° .

L'analyse a fourni les résultats suivants:

¹⁾ J. Chem. Soc. 89, p. 1480.

²⁾ l. c. p. 1481.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 65, p. 291, (1902).

0.1706 gr. donnèrent 22 c.c. d'Az à 15° et 768 m.m.

0.1688 gr. , 0.3187 gr. CO₂ et 0.0698 gr. H₂O.

Donc trouvé: C 51.49%, H 4.59%, Az 15.18%.

Calculé pour C₁₂H₁₃O₅Az₃: C 51.61%, H 4.65%, Az 15.05%.

Celle de l'acide 1.3.5. donc la 3.5 dinitrobenzo-pipéridide forme de petites écailles brillantes dont le point de fusion se trouve à 147°.

L'analyse élémentaire a fourni les résultats suivants:

0.1880 gr. donnèrent 24.4 c.c. d'Az à 15° et 761 m.m.

0.1998 gr. , 0.3770 gr. CO₂ et 0.0794 gr. H₂O.

Donc trouvé: C 51.46%, H 4.41%, Az 15.15%.

Calculé pour C₁₂H₁₃O₅Az₃: C 51.61%, H 4.65%, Az 15.05%.

Il est à remarquer que le point de fusion de cette pipéridide est plus bas que celui de son isomère tandis que pour l'acide et le chlorure l'inverse a lieu. Ces deux pipéridides ne sont pas attaquées par l'acide azotique réel à la température ordinaire. Après vingt quatre heures on les retrouve intactes en versant la solution dans l'eau froide.

En résumé: les pipéridides des acides nitrobenzoïques et des acides dinitrobenzoïques 1.2.4 et 1.3.5 appartiennent à la classe des pipéridides qui ne sont pas attaquées par l'acide azotique réel à la température ordinaire; celles de l'acide succinique et de l'acide sulfurique à la classe qui fournissent la nitropipéridine.

Sur le polymorphisme du bichromate de rubidium,

PAR M. W. STORTENBEKER.

Les curieuses propriétés de ce sel ont été mises au jour par M. WYROUBOFF ¹⁾.

Le bichromate de rubidium se trouve dans le commerce sous forme d'une poudre cristalline orangée, peu soluble à froid, mais dont la solubilité augmente rapidement à partir de 35°. M. WYROUBOFF a donc tâché d'en préparer des cristaux bien développés, par une cristallisation à la température constante de 35° environ. Alors il a observé que: „dans un même cristalliseur, et quelle que soit la température de la cristallisation, il y a, en nombre à peu près égal, deux formes distinctes: des cristaux d'un beau rouge — ils sont tricliniques et semblables au sel potassique — et des cristaux rouge orangé — ils sont monocliniques et semblables au sel d'ammoniaque (1881).

Pourtant des mesures plus exactes lui démontrèrent (1890) que la ressemblance des cristaux tricliniques avec ceux du bichromate de potassium ne va pas jusqu'à l'isomorphisme; il y a des différences angulaires notables et les propriétés optiques ne sont pas les mêmes. Mais en les chauffant jusqu'à 300° — tant ceux de la forme triclinique, que ceux de la forme monoclinique — ils se transforment en une troisième

¹⁾ Bull. Soc. Min. de France 4, 120 (1881); 13, 302 (1890). Bull. Soc. Chim. (3) 25, 105 (1901).

espèce, dont les propriétés optiques sont bien celles du bichromate de potassium.

En somme on a donc :

1°. Une forme monoclinique, probablement isomorphe avec le bichromate d'ammonium. (Voir plus loin),

2°. Une forme triclinique,

3°. Une forme triclinique, qui n'est stable qu'au dessus de 300°, et probablement isomorphe avec le bichromate de potassium.

Dans un mémoire: „Sur les solutions” (1901) M. WYROUBOFF revient sur la stabilité des deux premières formes. Il en a déterminé la solubilité et trouvé :

Température	Triclinique p. 100 d'eau.	Monoclinique p. 100 d'eau.
14°	4.40	4.45
26°	7.91	8.00
43°	16.57	16.52

Puis il dit: „si l'on met en contact les cristaux de l'une des formes avec la solution saturée de l'autre, ils y restent indéfiniment sans présenter le moindre indice de transformation, quelle que soit la température à laquelle on opère.... On voit ainsi que l'équilibre entre une phase liquide et deux phases solides différentes peut s'établir à des températures très variables. Le même fait se représentera certainement chaque fois que les deux formes sont très voisines par l'ensemble de leurs propriétés physiques et spécialement par leur solubilité.”

Le désaccord de cette énonciation avec la règle des phases étant évident, je me suis demandé si les faits cités n'admettraient pas une autre explication. J'ai cru d'abord qu'il y avait des complications, mais cette idée a dû être abandonnée. Pourtant le résultat de mes expériences n'est pas tout à fait celui de M. WYROUBOFF; en premier lieu il me semble conforme à la règle des phases, comme tant d'autres. Quand on y regarde de près, nos conclusions diffèrent cependant plutôt dans la forme, que dans le fond.

D'abord quelques mots sur les cristaux monocliniques du bichromate.

Dans le mémoire de 1881 M. WYROUBOFF a fixé l'attention sur la ressemblance de ces cristaux avec ceux du bichromate d'ammonium. Il trouve pour les paramètres (transmis dans la notation actuelle) du :

$$\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \quad a : b : c = 1 : 1.6778 : 0.5684; \beta = 87^\circ 8'.$$

Pour les comparer à ceux du :

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $a : b : c = 1.0271 : 1 : 1.7665; \beta = 86^\circ 18'$, dans l'orientation de M. RAMMELSBERG, il faut échanger a et c , diviser b par 3, donc :

$$\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \quad a : b : c = 0.5684 : 0.5593 : 1.$$

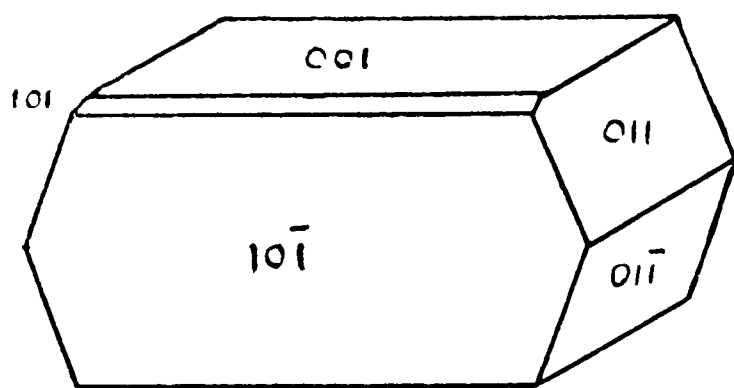
$$\text{ou} \quad a : b : c = 1.0163 : 1 : 1.788; \beta = 87^\circ 8'.$$

Les cristaux du bichromate de rubidium sont représentés dans les fig. 3 et 4 du mémoire cité; ceux de la fig. 3 étant obtenus à une température plus élevée (55°).

Je les ai préparés en faisant cristalliser entre 35° et 40° ; et j'obtins d'assez beaux individus, quelquefois isolés, mais souvent mélangés ou même accouplés à ceux de la forme triclinique. Remarquons en passant qu'on peut les séparer à la main, car ils se distinguent suffisamment entre eux, tant par la forme cristalline, que par la couleur.

Mes cristaux appartenaient tous au même type, celui d'un prisme hexagonal oblique (voir la figure), pour les éléments desquels j'ai trouvé :

$$a : b : c = 1.015 : 1 : 1.8085 \quad \beta = 86^\circ 36'.$$



Angles.	Calculés.	Mesurés
001 : $\bar{1}01$		$63^\circ 18'$
001 : 101		$58^\circ 8'$
001 : $0\bar{1}1$		$61^\circ 1'$
$10\bar{1} : 01\bar{1}$	$77^\circ 25'$	$77^\circ 18'$
$10\bar{1} : 011$	$102^\circ 35'$	$102^\circ 41'$

Au premier abord on croirait les retrouver dans la fig. 4 de M. WYROUBOFF (voir plus haut,) mais la ressemblance n'est qu'apparente, comme ce savant a bien voulu me le

faire observer; car dans ceux-ci la face h^1 prédominait (001 dans mon orientation), sous forme d'un hexagone avec des angles plans d'environ 135° et 90° (comme on en trouve parfois chez le bichromate d'ammonium), tandis que les miens étaient tous aplatis suivant 101, dont les angles plans sont $\pm 120^\circ$ (116° et 127°).

Cela n'empêche naturellement pas, que ces deux formes du bichromate de rubidium monoclinique puissent appartenir à la même forme primitive.

Revenons maintenant à la question principale.

Après avoir préparé une quantité suffisante des deux modifications, j'en ai déterminé la solubilité. Or dans le cas qui nous occupe, cette opération présente quelques difficultés. Pour déterminer les petites différences de solubilité dont il s'agit ici, il semble de rigueur d'agiter longtemps et énergiquement la solution avec les cristaux, ce qui fait accroître le danger d'une transformation des cristaux dans une forme plus stable.

Heureusement ces petites différences de solubilité ont amené de petites vitesses de transformation. Toutefois j'ai opéré autant que possible par comparaison directe.

Mon bichromate provenait de M. MERCK; je l'ai recristallisé deux fois. Du sel purifié j'ai converti un échantillon dans le chloroplatinate, puis partagé ce dernier en plusieurs portions au moyen de l'eau bouillante. Le spectroscope n'indiqua pas la présence du potassium ou du caesium dans la première ou la dernière de ces portions. Un autre échantillon fut séché à 150° et soumis à l'analyse; il donna:

	Calculé.	Trouvé.
Rb ₂ O (comme Rb ₂ SO ₄)	48.30 %	48.25 %
CrO ₃ (méthode iodométrique)	51.70 %	51.81 %

Ce sel, qui était par conséquent très pur, m'a servi à préparer les solutions, dans lesquelles j'introduisis les cristaux obtenus d'avance. Afin de les employer économiquement, j'ai saturé à peu près les solutions pour la température de l'expérience.

Prenons comme exemple une expérience à 30°. J'introduisis dans trois flacons égaux, contenant une solution presque saturée, respectivement la même quantité de cristaux, monocliniques, tricliniques et, en outre, de sel fin obtenu à la température ordinaire. Après les avoir agités pendant quelques heures, j'en pris ¹⁾ des échantillons, qui furent pesés, évaporés à sec, puis desséchés complètement à 150° et pesés de nouveau.

Voici les résultats; exprimés en parties de sel sur 100 parties de la solution :

Phase solide.	Après 1 ½ heures.	Après 5 heures.	Après 10 heures.
Forme monoclinique	8.99	9.04	9.08
„ triclinique	8.68	8.69	8.70
Cristaux fins	—	9.17	9.13

J'en tire les conclusions suivantes.

1. L'équilibre est atteint assez rapidement. Les variations dans les dernières heures sont insignifiantes.

2. Les cristaux monocliniques sont plus solubles que les tricliniques.

3. Les cristaux fins sont les plus solubles entre tous, quoique la différence avec les monocliniques soit minime.

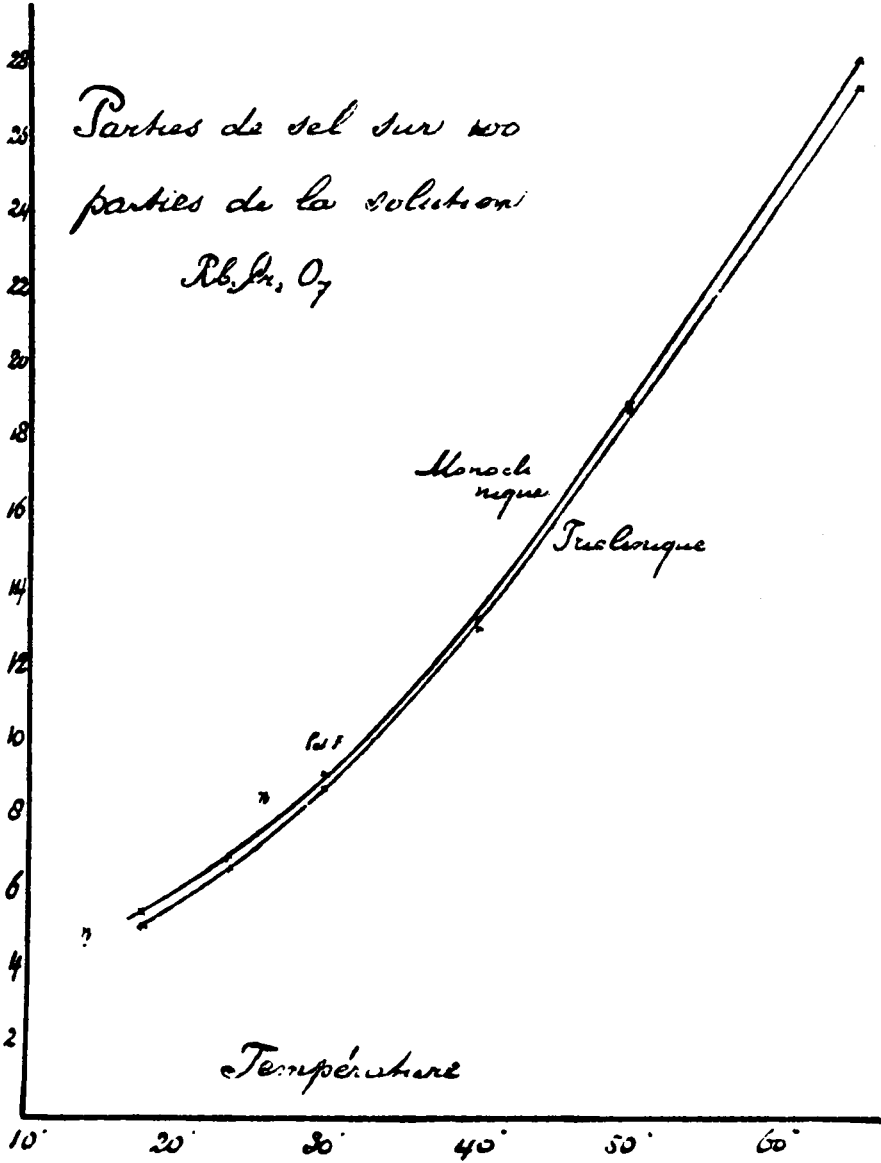
On pourrait l'attribuer à la plus grande solubilité des petits cristaux, en comparaison avec les grands (selon M. OSTWALD); mais alors ils doivent avoir la forme monoclinique, car autrement la différence serait trop considérable. En tant qu'on

¹⁾ Au-dessous de 35° on peut puiser les échantillons moyennant une pipette ordinaire, préalablement chauffée; au-dessus de cette température la solution est enclin à se solidifier, on prendra donc la pipette de M. LANDOLT.

pût les reconnaître sous le microscope, ils y appartenaien-
ent en effet.

4. A la température de l'expérience la vitesse de trans-
formation est insignifiante.

J'ai déterminé en outre la solubilité de 18° à 65°:



Tempéra- ture.	Parties de sel sur 100 parties de la solution.	
	Forme monoclinique.	Forme triclinique.
18°	5.37 5.46	4.92 5.00
24°	6.94	6.55
30°	9.08	8.70
40°	13.22	12.90
50°	18.94	18.77
65°	28.1	27.3

Dans la figure on trouve aussi les chiffres déjà cités de
M. WYROUBOFF et celui qui a été obtenu par M.M. SCHREINE-
MAKERS et FILIPPO ¹⁾ dans leur étude sur les chromates de
rubidium. Tous ces chiffres sont un peu plus élevés que les
miens, peut-être parce que j'ai atteint toutes les tempéra-
tures en montant.

Il semble donc qu'aux températures examinées, la forme
monoclinique est la plus soluble et par conséquent la forme
triclinique la plus stable, ensuite que la différence atteint
son minimum à 50° environ. En passant sous silence la
troisième forme, qui n'existe qu'à des températures plus

¹⁾ Chemisch Weekblad, 1906, N°. 11.

élevées, on peut conclure que probablement les deux modifications du bichromate de rubidium sont monotropiques dans la nomenclature de M. LEHMANN; mais que les petites différences dans la stabilité, ralentissent les transformations.

Il y en a pourtant. M. WYROUBOFF a mis en contact l'une des formes avec la solution saturée de l'autre, et il n'a pas observé la moindre trace de transformation. J'y ai mis les deux formes à la fois, et alors j'ai vu la forme monoclinique peu à peu se désagréger et disparaître, tandis que l'autre subsistait. Au premier abord cette observation semble contraire à une autre que j'ai faite, savoir qu'en préparant pendant quelque temps les cristaux de la manière décrite, la récolte en cristaux monosymétriques est toujours la plus grande des deux. Mais ces cristallisations s'accomplissent dans un temps assez restreint, un jour au plus. Or le fait est connu, et M. OSTWALD l'a même élevé en principe, que dans ce cas ce n'est pas en général la forme la plus stable qui paraît la première, mais une des formes instables.

Il me semble donc que le temps entre pour une grande partie dans l'explication de l'énigme. A la longue c'est la forme triclinique qui l'emporte. Mais une cristallisation rapide donne tantôt l'une, tantôt l'autre forme, souvent aussi un mélange.

A basse température on obtient souvent de petits cristaux monocliniques, qui ont la facies rectangulaire et l'extinction parallèle du bichromate d'ammonium (voir pag. 243); par une évaporation lente ils peuvent même s'accroître et forment alors des plaques minces jaune orangé. Je les ai considérés d'abord comme une modification à part, plus stable à la température ordinaire que les autres, et ayant une certaine tendance à ne former que de petits cristaux. En un mot ce serait le bichromate du commerce. Au premier abord les expériences de solubilité semblent corroborer cette opinion; lorsqu'on agite à 18° ces cristaux monocliniques ou tricliniques bien développés avec la solution non satu-

rée, il se sépare rapidement un précipité cristallin ayant toutes les allures d'une modification plus stable du bichromate. Pourtant la valeur qu'on trouve pour la solubilité des cristaux mono- et tricliniques à 18° n'est pas la même (voir le tableau) comme elle devrait l'être, s'ils se transformaient ainsi et l'examen microscopique démontre que la poudre cristalline ne l'est non plus. On la trouve en effet tantôt monoclinique à forme rectangulaire, tantôt triclinique. L'hypothèse d'une nouvelle modification est donc insoutenable.

Séparés de l'eau-mère et desséchés les cristaux sont encore moins enclins à la transformation, que ceux qui se trouvent au sein de leur solution. Ceux-là se conservent en effet très longtemps. Il faudra pourtant admettre qu'à la fin ils se transformeront. Car, comme M. OSTWALD l'a démontré récemment ¹⁾, avec ou sans solution, la transformation doit être la même. Ce n'est que la vitesse qui soit beaucoup plus grande dans le premier cas; ou autrement dit: le dissolvant n'agit que comme catalyseur. Dans cet ordre d'idées il est remarquable, que les plaques minces de la forme monoclinique obtenues dans l'exsiccateur, étaient très instables: ils se fendillaient et craquaient, rien qu'en les portant sur la main.

¹⁾ Lehrbuch d. allg. Ch. 2, (3) p. 118.

Notes sur les sels thalleux,

PAR M. W. STORTENBEKER.

1. *Dimorphisme de l'hydrosulfate $TlHSO_4$.*

Dans une publication antérieure ¹⁾ j'ai décrit deux modifications de l'hydrosulfate thalleux; l'une, qu'on obtient ordinairement, en plaques carrées, l'autre en aiguilles prismatiques. C'est sur la dernière que je veux fixer l'attention, avant tout parce qu'elle se prépare d'une manière curieuse.

Les aiguilles apparaîtront régulièrement dans l'espace d'un ou deux jours, quand on écrase un cristal de la première forme au milieu de sa solution saturée. Une des aiguilles, transférée dans une autre quantité de la solution, y provoque à son tour une cristallisation d'aiguilles, ressemblant fort à celle de la prétendue seconde forme du bisulfate de potassium, dont la composition s'est montrée égale à $K_2SO_4 \cdot 6 KHSO_4$ ²⁾.

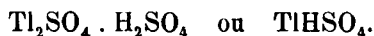
Je me suis donc demandé en second lieu, s'il n'y avait pas erreur, et si la composition de l'hydrosulfate thalleux en aiguilles ne devait pas être représentée par $Tl_2SO_4 \cdot 6 TlHSO_4$. Mais il n'en est rien. Je l'ai analysé de la même manière que le sel de potassium indiqué, c. à d. en tenant compte de l'eau-mère incluse, et j'ai trouvé:

¹⁾ Ce Recueil 21, 90 (1902).

²⁾ Ibid. 21, 402 (1902).

	Composit. du sel.	Correct. à apporter.	Valeur corrigée.
Tl ₂ SO ₄	1241.4 mgr.	— 16.4 mgr.	1225 mgr. = 2.43 mol.
H ₂ SO ₄	276.2 „	— 42.4 „	233.8 „ = 2.39 „
H ₂ O	32.3 „	— 32.3 „	

Les aiguilles ont donc bien la composition :



Vu les circonstances, dans lesquelles elles se forment, on serait enclin à les croire plus stables que les autres. Toutefois la différence ne saurait être grande.

2. Préparation de l'hyposulfate (dithionate).

L'hyposulfate thalleux Tl₂S₂O₆, dont il a été déjà question ¹⁾ et sur lequel j'espère revenir, se prépare ordinairement par double décomposition entre l'hyposulfate de baryum BaS₂O₆ · 2 H₂O et le sulfate thalleux. Or cette méthode présente quelques difficultés.

Les hyposulfates de thallium et de baryum forment des cristaux mixtes anhydres ²⁾. Le fait est curieux, qu'un sel de thallium soit isomorphe avec un sel de baryum; mais, à mon avis, il est comparable à cet autre fait, que les sels thalleux ont tant de propriétés en commun avec les sels alcalins, la forme cristalline y comprise, tandis qu'ils semblent appartenir à un tout autre groupe par l'insolubilité de leurs sels haloïdes.

Le sel mixte (Ba. Tl₂)S₂O₆, ainsi que le composé analogue de strontium, se présente sous forme de losanges pseudo-hexagonales, comme ceux de la série intermédiaire (K. Tl)₂S₂O₆ ²⁾ ¹⁾. En voici des analyses :

¹⁾ Ce Recueil 24, 59 (1905).

²⁾ Fock; Zeitschr. f. Krist. 6, 162 (1882).

	Composition en poids.	Composition en molécules.
SrS_2O_6	93.0 %	85.4 %
$\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_6$	6.9 ,	14.6 ,
	99.9 ,	
$\left\{ \begin{array}{l} \text{BaS}_2\text{O}_6 \\ \text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_6 \end{array} \right.$	92.0 %	86.4 %
	7.6 ,	13.6 ,
	99.6 ,	

Ces derniers cristaux provenaient d'une solution d'hypo-sulfate thalleux, qui n'était pas tout à fait exempte de baryte, après la séparation de la majeure partie du composé thalleux. Les cristaux mixtes sont moins solubles que le $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_6$ pur, de sorte que la baryte se dépose presque en totalité sous cette forme, qu'une petite quantité de baryte est capable de les faire apparaître, et que leur eau-mère évaporée donne souvent une nouvelle cristallisation de $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_6$.

D'autre part il y a un composé de la formule: $\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_6$, qui a été décrit par M. WYROUBOFF ¹⁾. Ce sont des cristaux tricliniques à contour hexagonal, qu'on peut assez facilement distinguer de ceux de l'hyposulfate pur, bien que la grandeur relative des faces, et par conséquent l'aspect de ces derniers cristaux, soit très variable.

Au même titre que les cristaux mixtes indiqués plus haut, ce composé peut entraver la cristallisation de l'hyposulfate, car il semble être également moins soluble que l'hyposulfate pur, et se trouve en équilibre avec une solution très pauvre en sulfate. J'ai trouvé en effet pour la solution coëxistante:

$$1.0 \text{ (0.8 et 1.2) } \text{Tl}_2\text{SO}_4, 99 \text{ Tl}_2\text{S}_2\text{O}_6.$$

Afin d'obtenir des cristaux purs, il est donc nécessaire d'éviter aussi bien l'excès de baryte, que du sulfate thalleux. Et cela n'est pas facile; probablement à cause du phénomène, qu'on a observé en premier lieu dans l'essai

¹⁾ Bull. Soc. Min. de France 7, 139 (1884).

volumétrique de l'argent, et que l'on nomme celui du „précipité réciproque”. Toutefois l'excès de sulfate n'est pas aussi embarrassant que celui de baryte, d'abord parce que les faits cités prouvent qu'un tel mélange se sépare aisément par une cristallisation fractionnée, et puis parce que la composition peut en être évaluée d'une manière simple (la calcination).

Je conseille donc de préparer l'hyposulfate par double décomposition entre quantités calculées de sels parfaitement purs; ou bien d'ajouter le sulfate thalleux en léger excès, c. à d. jusqu'à ce qu'une nouvelle addition de ce corps ne donne plus de précipité dans la solution filtrée. Puis l'on fait cristalliser et l'on soumet le produit à une recristallisation fractionnée, jusqu'à ce qu'il soit exempt de sulfate.

Analyse de l'hyposulfate obtenu:

	Calculé.	Trouvé.
Tl (comme TlI)	35.91	35.90
Perte en SO ₂	11.27	11.25

3. *Séparation des sels thalleux d'un mélange.*

Voici une méthode simple et économique à cet effet. Le thallium peut-être séparé de la plupart des autres métaux à l'état de chlorure ou d'iodure. On précipite donc la solution filtrée par l'acide chlorhydrique, puis on lave le chlorure thalleux à l'eau. Le filtrat et aussi les eaux de lavage, contiennent encore un peu de thallium, qu'on obtient en y ajoutant de l'iodure de potassium. L'iodure thalleux s'étant déposé, on le recueille et le lave avec une solution étendue d'iodure de potassium, ensuite avec de l'alcool à 75 %.

On évalue le poids du mélange de TlCl et de TlI, après l'avoir séché, et on le décompose par un poids égal d'acide sulfurique, mélangé à un peu d'eau. L'attaque se fait dans

une capsule en porcelaine sur le bain de sable. Une calcination prolongée chassera alors complètement les corps volatils étrangers, tandis qu'il reste du TlHSO_4 fondu. Après refroidissement on dissout celui-ci dans une quantité suffisante d'eau bouillante (environ dix parties pour une de chlorure + iode); et l'on fait cristalliser. La solution peut encore contenir du plomb et de l'argent; on les précipitera donc avant la cristallisation par l'hydrogène sulfuré, s'il y a lieu.

De cette manière on obtiendra régulièrement une belle cristallisation de sulfate neutre Tl_2SO_4 , qu'il faut laver à l'eau pour la débarrasser d'acide, puis recristalliser. Lorsque l'acide sulfurique s'accumule dans les eaux-mères, il convient de les évaporer à sec et d'en chasser l'acide par une nouvelle calcination.

La Haye, Janvier 1907.

Sur les transpositions atomiques intramoléculaires,

PAR M. P. J. MONTAGNE.

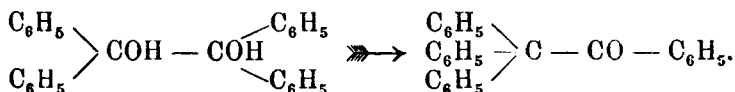
(Septième Mémoire).

Sur l'influence des substituants du groupe phénylique dans
la transformation des benzopinacones en
benzopinacolines.

1. Transformation de *s*-4.4'.dichlorobenzopinacone en 4.4'.dichlorobenzopinacoline.

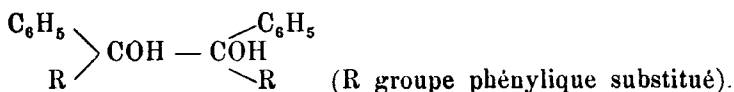
INTRODUCTION.

Traitée par le chlorure d'acétyle la benzopinacone ainsi que ses dérivés se transforment en benzopinacolines; cette transformation est accompagnée de la migration d'un groupe phénylique:



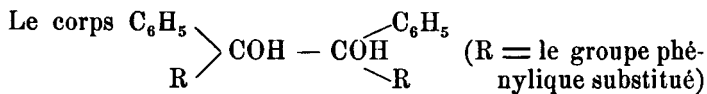
La même règle est admise pour les benzopinacones substitués.

Lorsque sont liés au groupe COH — COH non seulement des groupes phényliques mais aussi des groupes phényliques substitués



il s'agit de savoir lequel de ces groupes subit la migration.

Je me propose de répondre à cette question pour différents groupes phényliques de la manière suivante ¹⁾:

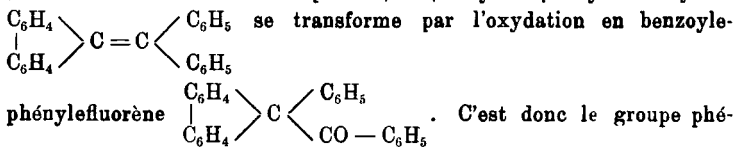


peut se transformer en pinacoline, soit par la migration de C_6H_5 , soit par celle de R. En prenant pour R différents groupes phényliques substitués, et en déterminant dans chaque cas, quel est celui qui change de place il est possible de ranger ces groupes en deux catégories; ceux, qui effectuent facilement la migration et ceux qui ont plus de difficulté à émigrer, que le groupe phénylique non substitué.

La littérature n'offre pas beaucoup de matière pour répondre à cette question; en tant que mes recherches ont été possibles ²⁾, cette question n'a été résolue que dans

¹⁾ Il est de même possible, que la nature de l'agent, qui produit la transformation, y ait quelque influence; je me borne, pour le moment du moins, à ne traiter que la transformation sous l'influence du chlorure d'acétyle.

²⁾ Voici un cas un peu plus compliqué, qui doit être mentionné ici (WERNER et GROB. Ber. 37 p. 2887). Diphényle diphénylène-éthylène



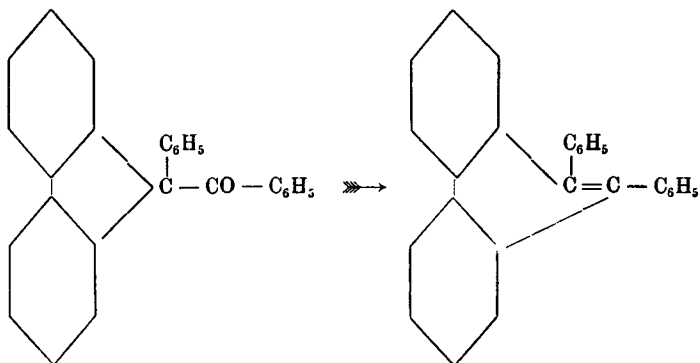
Par la réduction au contraire le benzoylphénylfluorène se transforme en diphénylphénanthrène $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$. Voilà le groupe

diphénylénique et non le groupe phénylique qui a émigré.

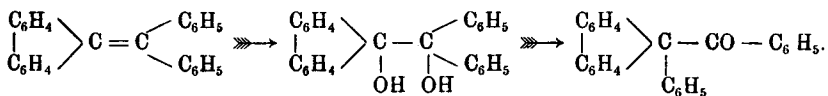
Il est possible, que cette différence ait rapport à la formation d'un noyau; dans le premier cas une chaîne fermée pentatomique devrait se transformer par la migration du groupe diphénylénique en une chaîne fermée hexatomique. Or, ce motif ne peut être le seul, comme

un seul cas, c. à d. pour $R = p. CH_3 - C_6H_4$. M.M. THÖRNER et ZINCKE¹⁾ ont démontré autrefois, que la phényletolyle

on le voit dans le second cas, ou tout juste la chaîne fermée pentatomique se transforme en une chaîne fermée hexatomique :

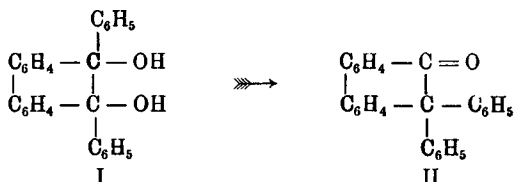


Dans le premier cas M.M. WERNER et GROB sont d'opinion, qu'il se forme comme produit intermédiaire, un glycol, qui se transforme en pinacoline par enlèvement d'eau :



En ce cas la transformation est donc tout à fait semblable à une transformation pinacolique.

M. ACREE (Am. Chem. Journ. 1905 p. 180) a préparé le diphenyldioxydihydrophénanthrène (I), qui par ébullition avec du chlorure d'acétyle se transforme en diphenylephénanthrène II :

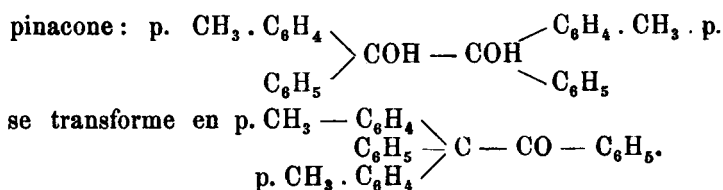


Je me propose de soumettre la diphenyle-diphénylène pinacone



la migration du groupe phénylique ou celle du groupe diphenylénique a lieu.

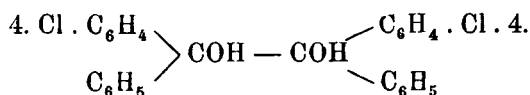
¹⁾ Ber. 10 p. 1474; 11 p. 65, 1396.



Selon une notice de M. ACREE¹⁾ cette transposition est totale. (M. ACREE gagne 5.5 gr. de pinacoline, théor. 5.8 gr. de 6 gr. de di. p. tolylediphénylepinacone).

Le groupe phénylique, dans lequel un groupe méthylique est introduit, émigre donc plus facilement, qu'un groupe phényle non-substitué.

J'ai commencé par examiner l'influence d'un atome négatif, introduit dans le groupe phénylique. Je suis parti de la s-4,4'. dichlorobenzopinacone:



Lorsque ce corps est chauffé avec du chlorure d'acétyle, il est possible:

1^o que seulement le groupe C_6H_5 émigre,

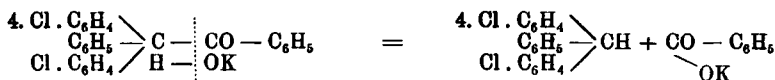
2^o que ce soit seulement le groupe $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$,

3^o que dans une partie le groupe C_6H_5 , et dans une autre partie le groupe $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ émigrent.

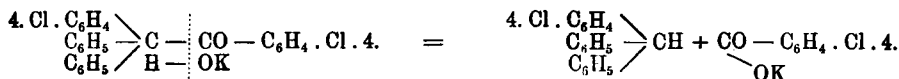
En exécutant l'essai on eut la preuve que la migration s'effectuait selon 3, ce que j'ai démontré de la manière suivante:

La 4.4'. dichlorobenzopinacone fut chauffée avec du chlorure d'acétyle, puis versée dans de l'eau. On fit bouillir le résidu avec une solution alcoolique de potasse caustique après quoi il fut versé dans l'eau, l'alcool chassé, et filtré. Le filtrat fut acidulé avec de l'acide chlorhydrique, ce qui produisit deux acides, c. à d. l'acide benzoïque, et l'acide-p-chlorobenzoïque. Le premier s'est formé selon:

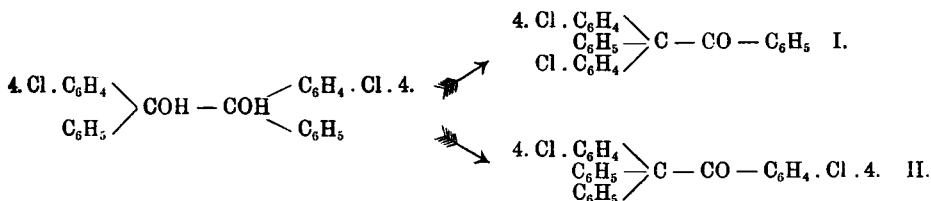
¹⁾ Am. Chem. Journ. 1905 p. 189.



le second selon :



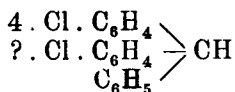
Il résulte que la transposition s'est effectuée de deux façons à savoir :



La quantité relative monte pour II à 60 pour cent, pour I à 40 pour cent environ. Ainsi le groupe C_6H_5 change de place avec plus de facilité que le groupe $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$.

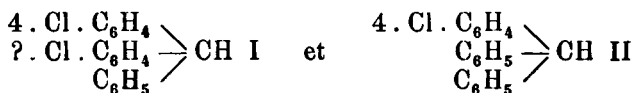
L'influence de l'atome de chlore est donc opposée à celle du groupe méthylique, mais elle est plus faible. En effet, la migration s'opère chez la phényltolylpinacone dans une seule direction, tandis qu'elle s'effectue chez la dichlorobenzopinacone en deux directions: partiellement c'est le groupe phénylique, qui change de place, partiellement le groupe chlorophénylique.

Quoiqu'il fût impossible de séparer le dichlorotriphénylméthane

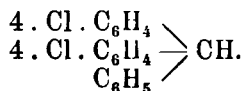


du mono-chlorotriphénylméthane, il fut prouvé encore, que la position relative de l'atome de chlore dans le groupe émigré $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ était restée la même, et par conséquent que dans ce cas le noyau est de même lié par le même atome de C avant et après la migration.

Cette preuve fut obtenue de la manière suivante:
Le mélange des deux triphénylméthanés chlorés



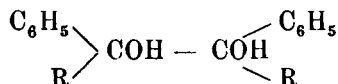
fut oxydé dans l'acide acétique par l'acide chromique, ce qui fournit la 4. 4' dichlorobenzophénone. Une dichlorobenzophénone ne peut être obtenue que par I, c. à d. par le dérivé du triphénylméthane, qui s'est formé par la migration du groupe $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$. La formation de la 4.4' dichlorobenzophénone prouve, que dans I les deux atomes de chlore se trouvent de même en position para, et que voici la formule de constitution :



Le résultat obtenu me fait douter d'une règle générale donnée par M. TIFFENEAU ¹⁾. En traitant la transposition intramoléculaire du groupe phénilyque: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\alpha}{\text{C}} = \overset{\omega}{\text{CH}_2} \rightleftharpoons \text{R} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$ M. TIFFENEAU donne la règle suivante: „D'autre part, l'instabilité du groupe C_6H_5 ou plutôt sa tendance à migrer d' α en ω est singulièrement renforcée quand ce C_6H_5 est pourvu d'une ou plusieurs substitutions capables d'augmenter sa grandeur moléculaire et par conséquent son aptitude à la migration." Il est probable que dans ce cas également la nature des substitutions exerce de l'influence aussi bien que leur grandeur.

¹⁾ Bull. [3] 27 p. 642.

La migration s'étant opérée dans un grand nombre de benzopinacones de la forme



dont nous avons constaté quel est le groupe qui émigre, nous aurons donc un nombre de groupes, que nous pourrions classer selon le degré de facilité de leur migration.¹⁾ Ceci nous fournit peut-être matière de répondre aux questions suivantes :

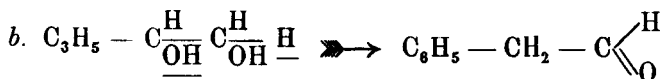
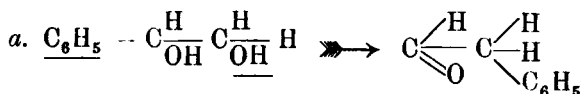
Lorsque le groupe $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{COH} \end{array} - \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{COH} \end{array}$ ne se trouve lié qu'à des groupes phéniliques et des atomes d'hydrogène, nous pourrions obtenir les quatre corps suivants :

1. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.
2. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.
3. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{COH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.
4. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{COH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Lorsque ces corps-ci subissent une transformation intramoléculaire sous déshydratation, se forment :

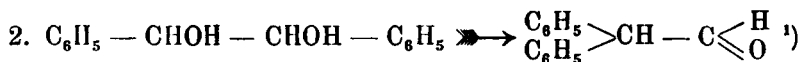


Ici il est impossible de constater, si c'est un groupe phénilique ou bien un atome d'hydrogène qui émigre, puisque dans l'un et l'autre cas le même produit est formé :



¹⁾ Il est probable, que la position relative des groupes ou des atomes dans le noyau ait aussi quelque influence.

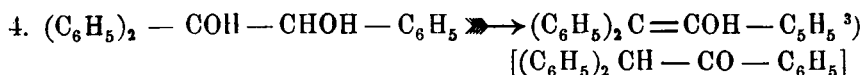
²⁾ ZINCKE, Ann. de LIEBIG 216, p. 301.



dans lequel un groupe phénylique subit la migration.



dans lequel la migration d'un atome d'hydrogène est constaté, et non celle d'un groupe phénylique.



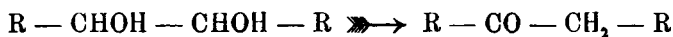
Dans cette combinaison ce n'est donc point le groupe phénylique qui émigre; cette transformation n'a cependant pas lieu sous l'influence du chlorure d'acétyle (avec le chlorure d'acétyle il se forme un dérivé diacétylique).

Ne parlons pas du dernier exemple, mais constatons que les exemples 2 et 3 nous montrent, l'un la migration d'un groupe phénylique, l'autre la migration d'un atome d'hydrogène. La question est maintenant: Ce fait serait-il règle, ou pourrait-on obtenir un autre résultat en faisant des changements dans les groupes phényliques. Donc:

Serait il possible pour

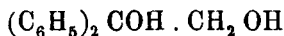


de faire de tels changements dans le groupe phénylique (en remplaçant un ou plusieurs atomes d'hydrogène par d'autres atomes ou d'autres groupes) que ce ne serait plus le groupe phénylique substitué (R) qui subirait la migration, mais un atome d'hydrogène? donc:



et aussi:

Serait il encore possible pour



¹⁾ BREUER et ZINCKE, ANN. DE LIEBIG 198, p. 182.

²⁾ TIFFENEAU, C.R. 142, p. 1537.

³⁾ BILTZ, Ber. 32 p. 650; GARDENE, Bull. Acad. roy. Belgique [3] 34 p. 67.

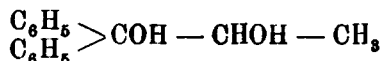
de faire un tel changement dans le groupe phénylique que ce serait celui-ci et non l'atome d'hydrogène qui subirait la migration? donc:



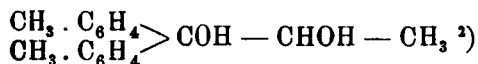
Au cas où des groupes aliphatiques et aromatiques seraient liés au groupe $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{COH} - \text{COH} \\ \diagdown \end{array}$, et aussi au cas où des atomes d'hydrogène et des groupes aliphatiques et aromatiques y seraient liés, telles sont les questions et les spéculations, qui se posent.

Mon but sera d'examiner si ce changement d'allure peut vraiment être effectué par l'introduction de certains atomes ou groupes.

Après avoir trouvé l'influence des groupes et des atomes dans le noyau sur le degré de facilité avec lequel la transformation s'opère, je me propose d'examiner si cette influence serait assez grande pour effectuer les changements nommés ci-dessus. En regard des observations présentes, la probabilité n'en est pas grande. Il fut constaté que le groupe $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ (chez les benzopinacones) subit avec plus de facilité une transposition que les groupes phényliques. Cependant lorsqu'on remplace le groupe phénylique dans



(qui se transforme en $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} > \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$ ¹⁾) par le groupe tolylique:



ce n'est point le groupe $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4$, qui émigre, mais encore l'atome d'hydrogène

¹⁾ STOERMER et RIEBEL, Ber. 39, p. 2302.

²⁾ Idem, p. 2304.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

4. chlorobenzophénone



Ce corps fut préparé de deux manières:

1°. par le chlorure de benzoyle, le benzène chloré et le chlorure d'aluminium ¹⁾).

2°. par le chlorure de p-chlorobenzoyle, le benzène et le chlorure d'aluminium ²⁾). Par cette méthode de préparation la position para de l'atome de chlore est certaine.

1°. *Préparation par le chlorure de benzoyle.*

M. WEGERHOFF fait un mélange de 15 gr. de benzène chloré et de 20 gr. de chlorure de benzoyle, ajoute lentement du chlorure d'aluminium et chauffe après, pendant une heure, en faisant bouillir lentement. En terminant l'opération il obtient un rendement de 40 %.

J'ai commencé par suivre la même méthode, qui avait donné de si bons résultats pour le chlorure de p. chlorobenzoyle; cependant les résultats obtenus ici n'étaient pas aussi bons.

J'ai opéré ensuite de la manière suivante:

Un mélange de :

chlorure de benzoyle	50 gr.
de chlorure d'aluminium	50 gr.
de sulfure de carbone	150 c.c.

fut chauffé lentement. Après refroidissement la combinaison de chlorure de benzoyle et de chlorure d'aluminium se cristallisait. Après cela j'ajoutai 40 gr. de benzène chloré, puis chauffai pendant une semaine environ dans un bain-marie en verre sous l'influence de la lumière (la durée dépend de l'intensité de la lumière).

Le dégagement de gaz chlorhydrique terminé, on ajouta

¹⁾ WEGERHOFF, Ann. de LIEBIG, 252 p. 6.

²⁾ DEMUTH et DITRICH, Ber. 23 p. 3609.

de l'eau, le résidu fut chauffé avec de l'acide chlorhydrique, et lavé à l'eau; après quoi il fut chauffé de nouveau avec de la soude diluée, puis encore lavé à l'eau. Le résidu fut distillé; pt. d'éb. 332° à 771 m.m.

La recristallisation se fit dans l'alcool, elle fut meilleure encore dans l'essence de pétrole. Le point de fusion est: 75° .

A différentes reprises il n'était possible d'obtenir de meilleur rendement que de 60 pour cent. D'ailleurs cette méthode a encore le désavantage, que le dégagement de gaz chlorhydrique prend un très long temps avant de se terminer. Peut-être le mauvais rendement peut s'expliquer de la manière suivante, c. a. d. que le chlorure de benzoyle agit sur lui-même sous l'influence du chlorure d'aluminium, ce qui pourrait former des produits résineux, effet qui ne se produit pas aussi facilement pour le chlorure de 4. chlorobenzoyle, où la place para est occupée.

Ces considérations m'ont conduit à tâcher de diminuer cette réaction accessoire en activant la formation de la chlorobenzophénone par une élévation de température et sans employer de dissolvant; j'ai réussi en effet à obtenir de cette manière un bon rendement.

Un mélange de

chlorure de benzoyle	56 gr.
de chlorure d'aluminium	55 gr.
de benzène chloré.	45 gr.

fut chauffé au bain d'huile jusqu'à 100° — 110° pendant une journée, à la fin de laquelle le dégagement de gaz chlorhydrique s'est terminé. Après cela le contenu du ballon est dédoublé par l'eau et traité de la manière connue. Le produit obtenu fut distillé et recristallisé dans l'alcool ou l'essence de pétrole. Rendement 80—90 %.

Cette méthode, qui est presque conforme à celle de M. WEGGERHOFF, m'a donc fait obtenir un rendement meilleur, que celui qu'il a obtenu. Je n'en puis expliquer la cause. La réaction se fit en pleine lumière, le chlorure

d'aluminium employé était de la marque KAHLBAUM, qu'on avait séparé de la poudre par cribration ¹⁾).

2°. *Préparation par le chlorure de p. chloro-benzoyle.*

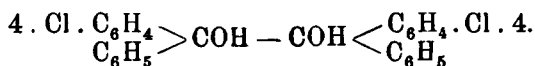
Un mélange de:

chlorure de p. chlorobenzoyle. . . .	25 gr.
de chlorure d'aluminium	20 gr.
de sulfure de carbone	50 c.c.

fut chauffé doucement; après refroidissement on y ajouta 20 gr. de benzène, puis l'on chauffa d'abord jusqu'à $\pm 40^\circ$ et lorsque le dégagement de gaz diminuait, jusqu'à 60° , jusqu'à ce que le dégagement de gaz eût cessé. Après le produit fut versé dans l'eau et ensuite traité comme il a été mentionné ci-dessus.

Le rendement était de 98 %. Le produit était en tout point identique à celui qui est obtenu par la méthode 1.

s-4. 4'. Dichlorobenzopinacone.



En premier lieu j'ai tenté d'exécuter la réduction avec de l'alcool à la lumière solaire, ce qui offrait quelques difficultés, provenant de la tendance de la chlorobenzophénone chauffée de se mêler à l'alcool en toute proportion, et de se cristalliser ensuite en une masse épaisse. Lorsqu'un mélange de 20 gr. de chlorobenzophénone et de 60 c.c. d'alcool en tube clos fut exposé pendant quelques jours à la lumière solaire, la masse sous l'influence d'une température abaissée ou augmentée s'était recristallisée en un produit

¹⁾ Tandis que ce mémoire était en préparation M. GOMBERG publia une communication (Ber. 39, p. 3278) sur ce sujet. Il a fait la synthèse avec plus de benzène chloré, et obtint un rendement de 80—90%. M. GOMBERG attribue le fait, qu'il obtint un meilleur rendement que M. WEGERHOFF à cet excès de benzène chloré. Les résultats, que j'ai obtenus font voir cependant, que cet excès n'a pas d'influence sur le rendement.

épais, qu'il était impossible de rendre liquide en agitant. Après des semaines il n'y avait pas encore de transformation, probablement parce qu'il était alors impossible à la lumière de traverser cette solution et qu'elle exerçait son influence seulement sur la surface. La quantité d'alcool fut alors augmentée jusqu'à 350 c.c., après quoi le contenu du tube, qui montrait de petites plaques se transformait en une masse finement granuleuse; cependant il était impossible de déterminer le moment précis de la fin de la réaction.

Lorsque la réaction me sembla terminée, tout le contenu du tube fut versé dans l'eau, filtré, desséché et recristallisé dans le benzène, puis dans l'alcool. Le produit est d'un blanc pur, mais se recristallise fort mal dans tous les dissolvants. Le point de fusion est 168° ¹⁾ en se décomposant, puisque la masse redevenue solide a un point de fusion plus bas. ²⁾

Or, la réduction par l'alcool étant une méthode peu recommandable, on essaya encore de la manière suivante:

10 gr. de 4. chlorobenzophénone furent dissout dans 100 gr. d'acide acétique en chauffant lentement, alors il y fut ajouté 15 gr. de poudre de zinc et agité avec soin. Le lendemain on ajouta de l'eau, le tout fut filtré et lavé et la dichlorobenzopinacone formée en fut extraite par l'alcool bouillant.

Le liquide alcoolique fut évaporé; le résidu épuisé par l'alcool froid et filtré. En ajoutant de l'eau au filtrat, l'on obtint un précipité qui se cristallisa dans l'essence de pétrole en longues aiguilles, à côté desquelles se forma une masse granuleuse: la dichlorobenzopinacoline. Le tout fut traité de nouveau à l'alcool froid et filtré; on ajouta de l'eau au filtrat, et le précipité formé fut dissout dans l'essence de pétrole, par ce qu'une partie de la masse granuleuse ne se dissolvait pas. De cette solution se cristal-

¹⁾ Toutes les températures ont été déterminées avec un thermomètre raccourci.

²⁾ Voir ce Rec. 24, p. 119.

lisèrent de nouveau des aiguilles à côté de la masse granuleuse, dont elles ont été séparées par triage autant que possible. Ces aiguilles furent recristallisées dans l'essence de pétrole, ce qui fut répété jusqu'à ce que les aiguilles fussent obtenues à l'état pur. Le point de fusion est 62° . Ces aiguilles sont identiques au 4-chlorobenzhydrol obtenu par réduction de la 4-chlorobenzophénone avec l'amalgame de sodium.

Analyse:

0.2561 gr. donnèrent 0.6700 gr. CO_2 et 0.1068 gr. H_2O .

0.2723 " " 0.1795 " AgCl .

Trouvé: C 71.34 %; H 4.63; Cl 16.09 %;

Calculé pour $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Cl}_2$: C 71.72 %; H 4.59 %; Cl 16.32 %;

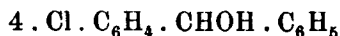
Poids moléculaire: 0.9519 gr. dans 20.91 gr. de benzène.

Élévation du pt. d'éb. $0^{\circ}.275$.

Trouvé: 442.

Calculé: 435.

4. Chlorobenzhydrol.



La réduction de la chlorobenzophénone en chlorobenzhydrol se fait très-facilement par l'amalgame de sodium de 3 %. 5 gr. de 4-chlorobenzophénone furent suspendus dans 100 c.c. d'alcool, puis l'on continua d'ajouter, en remuant fréquemment, de l'amalgame de sodium jusqu'à ce que la chlorobenzophénone ait entièrement disparu. Après avoir été laissé en repos pendant une journée, le liquide alcoolique fut versé dans l'eau et acidulé par l'acide chlorhydrique, le précipité formé fut filtré, lavé et desséché sur du papier buvard. Par recristallisation dans l'essence de pétrole, il se montra tout de suite à l'état pur et en bons cristaux à pt. de fus. 62° .

Analyse:

0.2226 gr. donnèrent 0.5805 gr. CO_2 et 0.1010 gr. H_2O ;

0.4590 " " 0.3010 " AgCl .

Trouvé: C 71.39 %; H 5.04 %; Cl 16.22 %.

Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{OCl}$: C 71.12 %; H 5.03 %; Cl 16.20 %.

Poids moléculaire: 0.6458 gr. dans 15.97 gr. de benzène.
 Elévation du pt. d'éb. $0^{\circ}.485$.

Trouvé: 222.

Calculé: 218.5.

4. chlorodiphenylméthane.



Un mélange de:

4. chlorobenzophénone	25 gr.
de phosphore rouge	20 gr.
d'acide iodhydrique pt. d'éb. 127° .	100 gr.
d'acide acétique.	200 gr.

fut chauffé pendant 14 jours au bain d'huile dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Après cela le produit fut versé dans l'eau, décanté dans le benzène, la solution benzénique lavée à l'eau, puis à la soude caustique, le benzène chassé par distillation, et le résidu distillé. Pt. d'éb. 298° sous 742.5 m.m.

Analyse.

0.2314 gr. donnèrent 0.1649 gr. d'Ag Cl.

Trouvé: Cl 17.61 %.

Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}$: Cl 17.53 %.

Poids moléculaire: 0.6302 gr. dans 15.02 gr. de benzène.
 Elévation du pt. d'éb. 0.570.

Trouvé: 196.

Calculé: 202.5.

*Transformation de la 4. 4.' dichlorobenzopinacone,
 et dédoublement des dichlorobenzopinacolines formées dans
 une solution alcoolique de potasse caustique.*

Les recherches furent faites de la manière suivante:

Une quantité de 4. 4. dichlorobenzopinacone, pesée avec précision, fut introduite dans un tube avec $1\frac{1}{2}$ fois son poids de chlorure d'acétyle. Le tube fut scellé et chauffé

à 100° au bain-marie pendant une journée. Après refroidissement le contenu du tube fut versé quantitativement dans un vase contenant de l'eau, le tube fut soumis à un rinçage réitéré avec de l'eau. Le contenu du vase fut alors évaporé au bain marie, pour chasser la plus grande partie de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique, après quoi le produit fut introduit quantitativement dans un petit ballon, ce qui se fait facilement, parce que le mélange des deux dichloropinacolines en se fondant sous l'eau forme une masse visqueuse, qui se solidifie après refroidissement. Cette masse fut chauffée à l'ébullition avec une solution alcoolique de potasse caustique pendant deux heures (sur 1 gr. de dichlorobenzopinacone l'on prit 1 gr. de potasse caustique et 20 c.c. d'alcool pur.) L'ébullition terminée le contenu du ballon fut versé dans l'eau, rincé, l'alcool chassé au bain-marie, et après refroidissement le liquide fut séparé du précipité. Ce dernier fut lavé à l'eau, puis l'on continua d'y ajouter de l'eau, jusqu'à ce qu'on obtint 80 c.c. de liquide sur chaque gramme de dichlorobenzopinacone, dont on était parti. Puis on ajouta de l'acide chlorhydrique en petit excès (rouge du congo comme indicateur), le précipité formé fut filtré, lavé, desséché et pesé et l'on en détermina le point de fusion. Il était à 235°, c. à. d. celui de l'acide p. chlorbenzoïque; mélangé à celui-ci le point de fusion ne changea point.

Puisque l'acide p. chlorbenzoïque n'est que peu soluble dans l'eau (1 gr. se dissout dans 5288 gr. d'eau, le liquide employé contenant beaucoup de chlorure de potassium, la solubilité diminue encore), il n'est nécessaire que de faire une petite correction; pour le liquide employé cette correction ne monte certainement pas à $\frac{1}{10}$ de la quantité d'acide p. chlorbenzoïque trouvée.

Le liquide séparé par filtration de l'acide p. chlorbenzoïque fut alcalisé, évaporé jusqu'à une petite quantité, à laquelle l'on ajouta de l'acide chlorhydrique. Le précipité formé fut filtré, lavé, recristallisé dans l'eau et desséché.

Point de fusion 122°.5, le même que celui de l'acide benzoïque; mélangé à celui-ci, le pt. de fus. ne changea pas.

Voici les résultats obtenus:

I 4.17 gr. dichlorobenzopinacone (9.6 mgr. mol.) $\rightsquigarrow$ 0.81 gr. acide p. chlorobenzoïque (5.2 mgr. mol.)

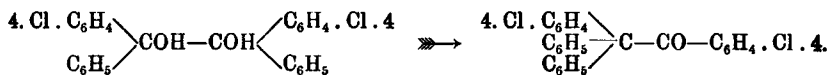
II 4.17 gr. dichlorobenzopinacone (9.6 mgr. mol.) $\rightsquigarrow$ 0.83 gr. acide p. chlorobenzoïque (5.3 mgr. mol.)

I 100 mol. dichlorobenzopinacone $\rightsquigarrow$ 54 mol. acide p. chlorobenzoïque.

II 100 " " $\rightsquigarrow$ 55 " " "

Après la correction nous trouvons:

De 100 mol. de dichlorobenzopinacone il s'est formé 60 mol. d'acide p. chlorobenzoïque environ; c. à d. pour 60 % environ la transformation de la dichlorobenzopinacone s'est effectuée de manière, que le groupe C_6H_5 change de place:

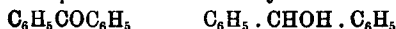


Pour 40 % environ la transformation s'est opérée de façon que le groupe $\text{Cl} \cdot C_6H_4$ émigre, — à moins que la transposition se soit effectuée quantitativement, et à moins qu'il n'y ait eu nombre remarquable de réactions accessoires (p. e. une décomposition en chlorobenzophénone et en chlorobenzhydrol). D'ailleurs l'action de la solution alcoolique de potasse caustique pouvait avoir lieu d'une autre façon encore ¹⁾.

¹⁾ L'Action de la solution alcoolique de potasse caustique sur les cétones peut se passer principalement de deux manières:

I C'est l'alcool qui agit; en ce cas il y a une réduction du groupe cétonique en groupe alcoolique, p. ex.

benzophénone $\rightsquigarrow$ benzhydrol



ZAGUMENNY, Ann. de LIEBIG 184, p. 174.

désoxybenzoïne $\rightsquigarrow$ phénylbenzylcarbinol



LIMPRICHT et SCHWANERT, Ann. de LIEBIG 155, p. 62.

p. éthyldésoxybenzoïne $\rightsquigarrow$ 4. éthophényléthanolphényle



SÖLLSCHER, Ber. 15 p. 1681.

Pour constater si la transformation et la scission ne se sont faites que dans le sens nommé ci-dessus, il suffit de déterminer la quantité totale des acides formés (acide benzoïque et acide p. chlorobenzoïque) après la transposition. Cette détermination se fit de la manière suivante:

Une solution fut préparée de:

1. 10 gr. de potasse caustique en 300 cc. d'alcool pur.
2. une solution $\frac{1}{2}$ N. d'acide oxalique.
3. une solution de soude caustique $\pm \frac{1}{2}$ N.
4. une solution d'acide sulfurique $\pm \frac{1}{2}$ N.

Voici les nombres de la concentration des solutions:

10 c.c. de la solution alcoolique de potasse caustique, titrée bouillante (l'acide rosolique comme indicateur) = 9.0 c.c. d'acide sulfurique dilué.

10 c.c. de la solution de soude caustique = 12.2 c.c. d'acide oxalique $\frac{1}{2}$ N.

10 c.c. de la solution de soude caustique = 12.3 c.c. d'acide sulfurique dilué.

d'Où suit:

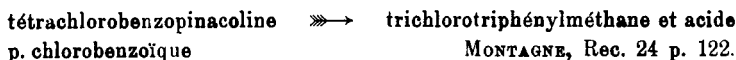
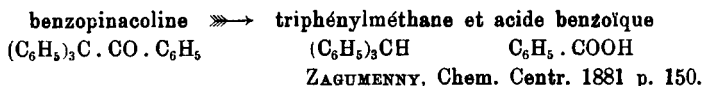
1 c.c. d'acide sulfurique dilué = 0.496 mgr. éq. acide.

50 c.c. de potasse caustique alcoolique = 22.8 mgr. éq. acide.

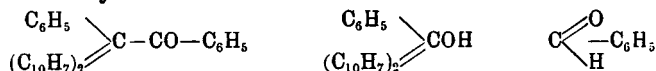
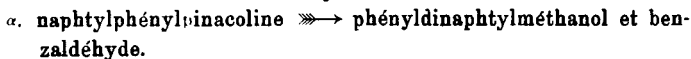
Une quantité de dichlorobenzopinacone (3 à 5 gr.) pesée

II C'est la potasse caustique, qui agit; en ce cas il y a scission de la molécule; cette scission peut se faire de deux manières:

1. Scission en acide et en carbure d'hydrogène; p. ex.



2. Scission en alcool et en aldéhyde



ELBS et STEINKE, Ber. 19 p. 1968.

avec précision, fut chauffée au bain-marie à 100° en tube clos avec 1.5 fois son poids de chlorure d'acétyle pendant un jour. Après cela le contenu fut introduit quantitativement dans une capsule remplie d'eau, évaporé au bain-marie, transporté quantitativement dans un petit ballon, et épuisé au bain marie par de l'eau, jusqu'à ce que le liquide, auquel on avait ajouté de l'acide rosolique, se teignît en rouge par une goutte de soude caustique $\frac{1}{2}$ N. Le résidu dans le petit ballon fut dissout dans l'alcool; lorsque l'épuisement a été suffisant cette solution se teint en rouge par une goutte de soude caustique $\frac{1}{2}$ N après l'addition de l'acide rosolique, et se décolore par une goutte d'acide sulfurique $\frac{1}{2}$ N. L'on ajouta exactement 50 c.c. d'une solution alcoolique de potasse caustique et l'on fit bouillir au bain-marie pendant trois heures (sans réfrigérant, pour que la concentration augmentât pendant l'ébullition), après quoi on ajouta de l'eau et l'on dosa ce qui restait de la potasse à l'ébullition, avec de l'acide rosolique comme indicateur; voici les résultats obtenus:

3.314 gr. dichlorobenzopinacone	= 7.619 mgr. mol.	
50 c.c. KOH alc.	= 22.81 mgr. éq. acide	
employé dans le dosage 31.3 c.c. H ₂ SO ₄	= 15.4 mgr.	" "
formé de la dichlorobenzopinacoline	7.4 mgr.	" " = 97 %.

Oxydation des deux chlorotriphénylméthanes.

Pour constater la position relative de l'atome de chlore dans le groupe phénylique, qui a subi la transformation, le mélange des deux chlorotriphénylméthanes résultant des expériences précédentes, le 4. chlorotriphénylméthane et le 4. ? dichlorotriphénylméthane, fut dissout dans l'acide acétique. En chauffant on ajouta autant d'une solution concentrée d'acide chromique dans l'eau jusqu'à ce que la couleur brune ne disparût plus après une ébullition d'une demi heure. Après cela le produit fut versé dans l'eau, le précipité filtré à la trompe et lavé, puis dissout dans l'alcool bouillant et filtré. L'on plaça ensuite la solution dans un

bain de 60°, dans lequel se déposaient des cristaux. Après une journée le liquide fut séparé des cristaux par filtration à la trompe dans un entonnoir chauffé à 60°. Le produit obtenu fut de nouveau dissout dans l'alcool et ensuite placé dans un bain de 50°. Après filtration les cristaux obtenus de cette manière furent recristallisés encore plusieurs fois dans l'alcool; on obtint enfin des cristaux parfaitement incolores, qui avaient l'aspect de la 4. 4' dichlorobenzophénone, mais qui étaient fusibles à une température un peu plus basse: 145°. Ce produit était pourtant la 4 4' dichlorobenzophénone, ce que prouva le fait que, mélangé avec la 4 4' dichlorobenzophénone en différentes proportions, il montra toujours un pt. de fus. un peu plus élevé (145°.5 à 146°). Le produit fut obtenu en trop petite quantité pour qu'il eût été possible de le purifier davantage par recristallisation. L'atome de chlore a donc maintenu sa position première dans le noyau benzénique. (Voir Introduction).

Deventer, Mars 1907.

Labor. de chimie de l'Ecole Moyenne.

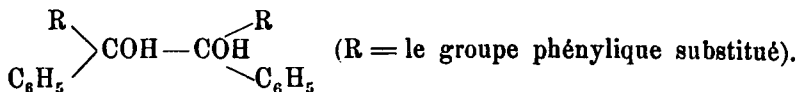
Sur les transpositions atomiques intramoléculaires.

PAR M. P. J. MONTAGNE.

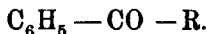
(Huitième Mémoire).

Préparation de la 2.4.6. trichlorobenzophénone, et des α - et β -naphtylphénylcétones.

J'ai déjà communiqué antérieurement, que je me proposais d'examiner l'influence des substituants dans le noyau benzénique sur la migration de ce noyau. Dans ce but il était nécessaire de préparer un grand nombre de benzopinacones symétriques substituées de la forme :



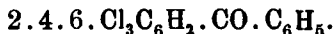
On peut les obtenir par réduction des dérivés de la benzophénone :



Il faut donc commencer par préparer ces derniers. Voici la description de deux benzophénones substituées.

I.

2.4.6. Trichlorobenzophénone.



La 2.4.6. trichlorobenzophénone fut obtenue par l'action du chlorure de benzoyle sur le 1.3.5. trichlorobenzène en présence du chlorure d'aluminium.

Le trichlorobenzène fut obtenu de la 2.4.6. trichloraniline par l'action du nitrite de sodium sur une solution alcoolique acidulée à l'acide sulfurique; après distillation et recristallisation dans l'alcool, il était parfaitement incolore, et fusible à 63°. (La notice de M. COHN, Mon. f. Chem. 22 p. 122, que les petites aiguilles ont une couleur d'or, indique une pureté imparfaite; cependant il donna le pt. de fus. 64°).

Il n'y eut point de réaction dans une solution de sulfure de carbone; elle eut très bien lieu de la manière suivante:

On introduisit dans un ballon un mélange de:

1.3.5. trichlorobenzène	60 gr.
de chlorure de benzoyle	50 „
de chlorure d'aluminium	50 „

que l'on chauffa au bain d'huile de 90°—110° pendant quelques semaines jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique eût cessé.

Le trichlorobenzène se sublime continuellement dans le col du ballon; il faut le reconduire dans le ballon en le chauffant avec soin à la flamme d'un bruleur de Bunsen (plusieurs fois par journée).

Le dégagement d'acide chlorhydrique terminé, on ajouta de l'eau, et le trichlorobenzène non transformé fut entraîné par la vapeur d'eau, 35 gr. furent regagnés de cette manière.

Ce qui restait dans le ballon fut recristallisé dans l'alcool, distillé, et recristallisé dans l'essence de pétrole. Rendement de 30 gr., ce qui fait, calculé sur le trichlorobenzène employé un rendement de 80%. Pt. de fus. 103,5°; pt. d'éb. 356° à 763 m.m.

Pour empêcher la sublimation embarrassante, l'on essaya d'ajouter un dissolvant, qui pût entraîner le trichlorobenzène et le faire rentrer dans le ballon. A cette fin on chauffa un mélange de:

chlorure d'aluminium	25 gr.
de chlorure de benzoyle	25 „
de trichlorobenzène	30 „
d'essence de pétrole (pt. d'éb. 105°—110°)	75 „

Il n'y eut point de réaction, peut-être par la formation de deux couches.

Analyse:

0.2551 gr. donnèrent 0.3844 gr. d'AgCl.

Trouvé: Cl 37.27 %;

Calculé pour $C_{13}H_7OCl_3$: Cl 37.30 %;

Poids moléculaire: 0.6955 gr. dans 15.63 gr. de benzène.

Élévation du pt. d'éb. $0^{\circ}.435$.

Trouvé: 273.

Calculé: 285.5

Examen cristallographique par M. JAEGER:

„Recristallisé dans l'essence de pétrole ce produit forme de grands cristaux, très luisants, incolores, qui ont le plus souvent un aspect prismatique, parallèlement à l'axe vertical c , mais qui se montrent quelques fois allongés parallèlement à l'axe b .

La symétrie est triclinique-pinacoïdale; j'ai calculé les paramètres à;

$$a : b : c = 1.3908 : 1 : 1.1537.$$

$$A = 120^{\circ} 41' \quad \alpha = 129^{\circ} 56\frac{3}{4}'$$

$$B = 110^{\circ} 27'\frac{1}{2} \quad \beta = 123^{\circ} 21\frac{2}{3}'$$

$$C = 77^{\circ} 20' \quad \gamma = 60^{\circ} 26'$$

Les formes observées sont:

$a = \{100\}$ et $b = \{010\}$, très-luisantes et développées, presque également fort;

$c = \{001\}$ donne des reflets extrêmement nets; elle est développée très bien.

$o = \{\bar{1}\bar{1}1\}$ assez large et donnant de bons reflets;

$r = \{\bar{1}01\}$ plus étroite et plus terne.

L'aspect des cristaux est celui de prismes parallèles à l'axe c ; le plus souvent ils sont aplatis un peu parallèlement à la face $\{010\}$.

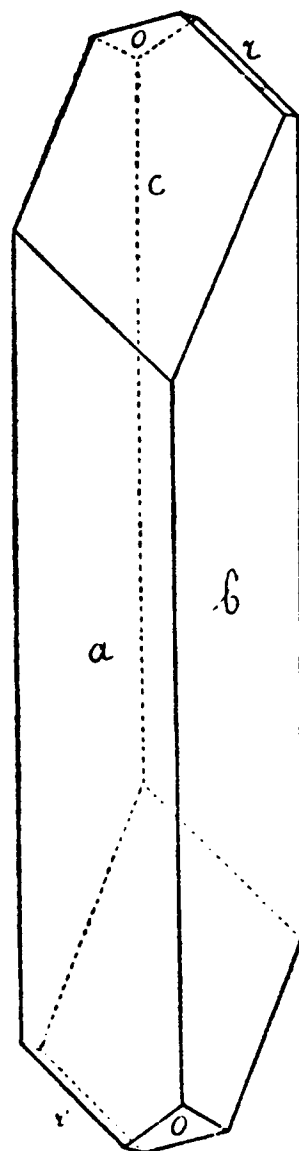


Fig. 1.
2.4.6. Trichloro-
benzophénone.

Les angles mesurés sont:

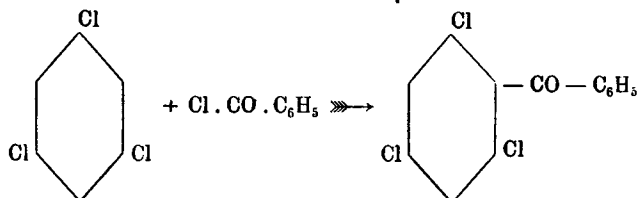
	Mesuré.	Calculé.
$c : b = (001) : (010) = *$	$59^{\circ} 19'$	—
$c : a = (001) : (100) = *$	$69^{\circ} 32\frac{1}{2}'$	—
$a : b = (100) : (010) = *$	$102^{\circ} 40'$	—
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) = *$	$67^{\circ} 50\frac{1}{2}'$	—
$o : b = (\bar{1}\bar{1}1) : (0\bar{1}0) = *$	$60^{\circ} 48'$	—
$r : o = (\bar{1}01) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$70^{\circ} 43'$	$70^{\circ} 43'$
$a : o = (\bar{1}00) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$80^{\circ} 24'$	$80^{\circ} 36'$
$c : o = (001) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$79^{\circ} 57' \text{ (environ)}$	$80^{\circ} 36\frac{1}{4}'$
$c : r = (001) : (\bar{1}01) =$	$42^{\circ} 37'$	$42^{\circ} 37'$
$a : b = (100) : (0\bar{1}0) =$	$77^{\circ} 20'$	$77^{\circ} 20'$

Le plan de clivage complet est $\{010\}$; clivage imparfait indiqué parallèlement à $\{001\}$. Sur $\{010\}$ un axe optique s'observe au bord du champ de vision; la dispersion est extrêmement forte, anormale, indiquant un croisement des plans des axes pour les différents rayons de réfraction; $e > v$. La double réfraction est forte.

L'angle d'extinction sur $\{001\}$ est 40° , sur $\{100\}$ 54° par rapport à l'axe c ."

La formule de constitution ne peut être autre que:

2. 4. 6. trichlorobenzophénone



si du moins il n'y a pas eu, sous l'influence du chlorure d'aluminium à une température relativement haute, et par suite de la longue durée du procès, une transposition intramoléculaire d'un ou de plusieurs atomes de chlore.

Pour obtenir une certitude, la 2. 4. 6. trichlorobenzophénone fut encore préparée par le chlorure de 2. 4. 6. trichlorobenzoyle et le benzène sous l'influence du chlorure d'aluminium; la réaction se fit alors à une température plus basse et avec plus de vitesse.

Le chlorure de 2. 4. 6. trichlorobenzoyle fut préparé selon:

2. 4. 6. trichloroaniline $\rightsquigarrow$ 2. 4. 6 trichlorobenzonitrile
 $\rightsquigarrow$ 2. 4. 6. trichlorobenzamide $\rightsquigarrow$ acide 2. 4. 6. trichlorobenzoïque $\rightsquigarrow$ chlorure de 2. 4. 6. trichlorobenzoyle.

Il me reste encore à communiquer sur l'amide ¹⁾, qu'on peut l'obtenir en cristaux mesurables par recristallisation dans un mélange d'alcool absolu, d'essence de pétrole et de benzène.

M. JAEGER les a examinés; voici ce qu'il en écrit:

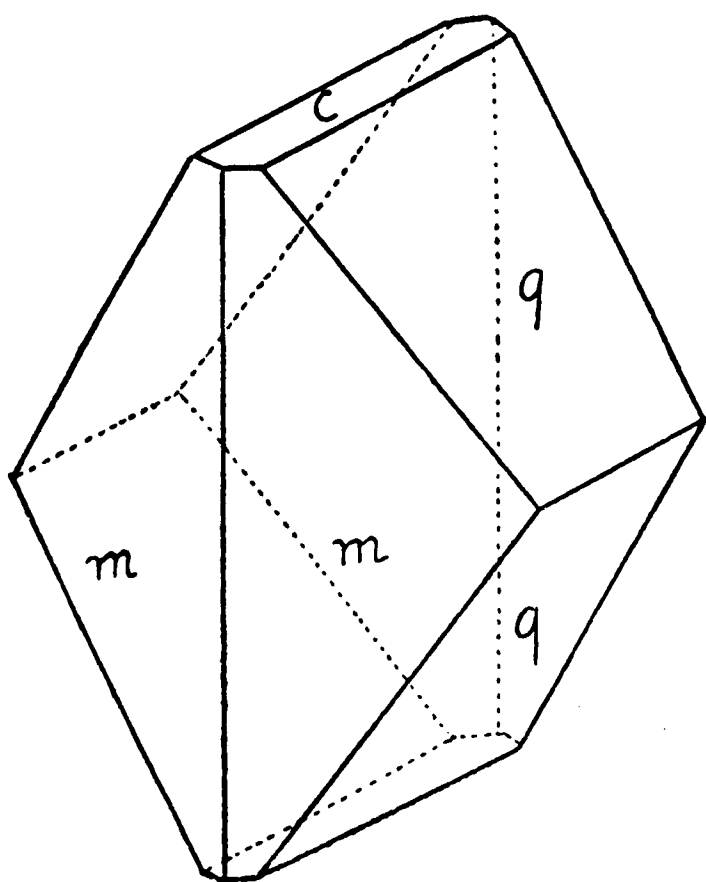


Fig. 2.

2. 4. 6. trichlorobenzamide.

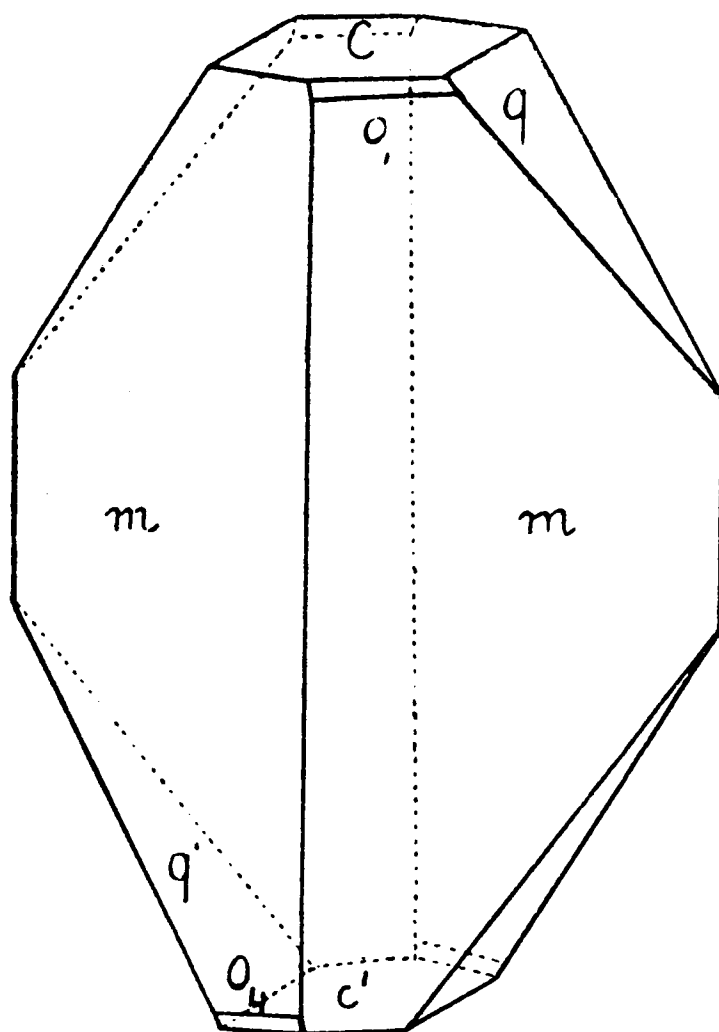


Fig. 3.

2. 4. 6. trichlorobenzamide.

„Les cristaux sont grands, durs, luisants, incolores, limpides et bien-formés, de sorte que les valeurs des angles mesurés chez les différents individus sont très-constantes. Les individus les plus grands ont la forme de la fig. 2, ceux de dimensions médiocres celle de la fig. 3, tandis que les plus petits montrent encore souvent des combinaisons de formes plus complexes. Ceux-ci sont aplatis vers deux faces $\{110\}$.

¹⁾ Ce Rec. 21 pag. 386.

La symétrie est rhombique bisphénoïdale; les paramètres sont:

$$a : b : c = 0.5380 : 1 : 1.5180$$

Formes observées:

$m = \{110\}$ et $q = \{011\}$ reflètent de manière très-nette;
 $o = \{111\}$ donne des reflets bien-terminés;
 $r = \{101\}$ donne de bons reflets du signal;
 $c = \{001\}$ ne donne que de faibles reflets du signal, tandis que
 $\omega = \{102\}$ n'est qu'indiqué, et non mesurable.

Les angles mesurés sont:

	Mesuré.	Calculé.
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = *$	56° 33½'	—
$c : o = (001) : (111) = *$	72° 40'	—
$m : q = (110) : (011) =$	66° 48'	66° 41½'
$c : q = (001) : (011) =$	56° 21'	56° 15¼'
$q : g = (011) : (0\bar{1}1) =$	67° 18'	67° 29½'
$c : r = (001) : (101) =$	70° 32'	70° 29'
$c : \omega = (001) : (102) =$	55° 1' (environ)	54° 40'

Plan de clivage imparfait selon $\{011\}$.

L'extinction optique est orientée normalement sur les faces c et m ; il était impossible de s'orienter sur la situation du plan des axes optiques.

Le poids spécifique des cristaux à 15° est trouvé 1.618; le volume équivalent est alors 138.75, dont sont calculés les paramètres topiques à

$$\chi : \psi : \omega = 2.9797 : 5.5386 : 9.8024.$$

L'analogie de forme, avec celle du dérivé nitré examiné antérieurement ¹⁾ est évidente lorsqu'on donne aux faces des cristaux de la 2. 4. 6. trichloro-3. nitrobenzamide les symboles suivants:

$$a = \{100\}; c = \{101\}; q = \{121\}; \text{ et } o = \{12\bar{1}\}.$$

Alors les paramètres sont:

$$a : b : c = 0.4917 : 1 : 1.4325, \text{ avec } \beta = 83^\circ 10\frac{3}{4}',$$

¹⁾ N. Jahrbuch fur Mineral. 1908 Beil. Bd. p. 10; Cø Rec. 21 p. 389.

et les paramètres topiques sont alors:

$$\chi : \psi : \omega = 2.9951 : 6.0913 : 8.7254.$$

Ces valeurs sont assez comparables à celles du dérivé nommé ci-dessus."

La 2. 4. 6. trichlorobenzophénone fut préparée de la manière suivante.

Un mélange

d'acide 2. 4. 6. trichlorobenzoïque 7 gr.

de pentachlorure de phosphore 7 gr.

de benzène (exempt de thiophène) . . . 25 c.c.

fut chauffé dans un bain d'huile, jusqu'à ce que le dégagement de gaz chlorhydrique eût cessé. Après refroidissement on y ajouta 7 gr. de chlorure d'aluminium, ce qui produisit à l'instant un dégagement subit de gaz chlorhydrique¹⁾. Ce dégagement terminé le mélange fut chauffé dans un bain d'huile jusqu'à ce que le nouveau dégagement eût cessé. Après cela le contenu fut versé dans l'eau, et le benzène chassé au bain-marie; la masse se solidifia. Elle fut lavée, distillée et recristallisée dans l'essence de pétrole. Point de fusion 103°.5. Un mélange de cette trichlorobenzophénone et de la trichlorobenzophénone obtenue de la manière précédente, eut le même point de fusion: 103°.5. Les deux produits sont donc identiques.

M. JAEGER aussi a trouvé, que les deux produits sont entièrement identiques au point de vue cristallographique, ce qui n'aurait pas lieu, si les deux produits étaient des dérivés isomères, parce que ceux-ci ne montrent que très rarement des analogies de forme assez évidentes.

Voici quelques angles mesurés:

c : b = (001) : (010) =	59° 19'
c : a = (001) : (100) =	69° 30'
a : b = (100) : (010) =	102° 39'
c : o = (001) : (111) =	79° 38' (environ).

¹⁾ La présence de l'oxychlorure de phosphore semble être sans influence nuisible sur le rendement: comp. M. M. ULLMANN et BROIDO, Ber. 39 p. 358.

Nouvelle forme $m = \{110\}$, avec:

$$\begin{aligned} m : a &= (110) : (100) = & 40^{\circ} & 43' \\ & (110) : (010) = & 61^{\circ} & 55' \end{aligned}$$

La symétrie du produit est triclinique-pinacoïdale, comme il avait été trouvé antérieurement.

II.

Préparation de la phényle- α -naphthylcétone et de la phényle- β -naphthylcétone par le chlorure de benzoyle, la naphtaline et le chlorure d'aluminium.

On ne trouve que rarement dans la littérature des notices sur l'action du chlorure de benzoyle sur la naphtaline en présence de chlorure d'aluminium.

M. RISPENDOWSKI ¹⁾ laisse la réaction s'opérer à ce qu'il semble à 170°. Il obtient un rendement de 85 % des deux phényle-naphthylcétones, principalement du dérivé β .

M. ELBS ²⁾ donne, que le rendement en dérivé α est plus grand, lorsque la température demeure au-dessus de 47°. Lorsqu'il fait agir les deux corps l'un sur l'autre dans une solution de sulfure de carbone, il obtient un rendement de 66 %.

M. ROUX ³⁾ chauffe un mélange de

naphtaline	250 gr.
et de chlorure de benzoyle	100 gr.

à 150° et il ajoute 25 à 30 gr. de chlorure d'aluminium en petites quantités à la fois. Evidemment il obtint principalement le produit β .

M.M. GRUCAREVIC et MERZ ⁴⁾ recommandent la séparation des deux produits par voie mécanique.

¹⁾ C. r. 102 pag. 872.

²⁾ Journ. pract. Chem. [2] 35 p. 486 et 502.

³⁾ Ann. chim. phys. [6] 12 p. 1887.

⁴⁾ Ber. 1873 p. 1238.

M. Roussel¹⁾ mentionne une séparation par une solution benzénique d'acide picrique; c'est seulement le produit β , qui forme une combinaison moléculaire avec l'acide picrique. J'ai exécuté la réaction de la manière suivante:

Un mélange de

chlorure de benzoyle	100 gr.
de sulfure de carbone	200 gr.
de chlorure d'aluminium	100 gr.

fut laissé en repos pendant une demi-journée, après l'on y ajouta 90 gr. de naphthaline en remuant fortement. (La réaction se fait au grand jour.) La formation de gaz chlorhydrique commence de suite, et devient peu à peu plus intense, le ballon se chauffant en même temps. Le lendemain le ballon fut chauffé à 50° au bain-marie au jour, jusqu'à ce que la formation de gaz chlorhydrique eût cessée. Après on ajouta de l'eau, et le contenu du ballon fut chauffé dans une capsule de porcelaine; pendant le chauffage on n'observa point d'odeur de naphthaline. Le liquide brun sirupeux fut traité successivement avec de l'acide chlorhydrique, de l'eau, de la soude diluée, et de l'eau, en chauffant. Le lendemain la masse s'était solidifiée. Elle fut séchée et distillée dans une cornue²⁾. Après quelque temps le distillat devenait solide. Toute la masse fut alors dissoute dans une bonne quantité d'alcool; une petite quantité de la masse solide étant introduite dans la solution, la cristallisation commença. (Il était nécessaire de bien envelopper de ouate le cristalliseur, sans quoi, le refroidissement se faisant trop vite, la phénylenaphtylcétone se sépare à l'état liquide.) D'abord le produit α se cristallise en une masse compacte; puis le produit β se cristallise en une masse légère en aiguilles fines, qui se laissent facilement séparer du produit α

¹⁾ Bl. [3] 15 p. 71.

²⁾ Puisqu'il se fit une légère décomposition vers la fin de la distillation, il serait peut-être recommandable d'exécuter la distillation à pression réduite.

avec une spatule. Les deux produits furent cristallisés séparément ce qui fit obtenir de suite :

phényle- α -naphtylcétone 93 gr.

Tous les liquides-mères alcooliques furent réunis, et évaporés jusqu'à un petit volume. Par introduction d'une aiguille du produit β , l'on obtint encore une quantité de ce produit. Aussitôt la cristallisation du produit α commença, le liquide fut transvasé. On obtint en tout en

phényle- β -naphtylcétone 11 gr.

L'alcool fut ensuite enlevé par distillation, le résidu séché, pesé, et dissout dans un peu de benzène. Un poids égal en acide picrique fut dissout dans le benzène chaud, après quoi les deux solutions furent mélangées. La combinaison moléculaire du phényl- β -naphtylcétone et de l'acide picrique se cristallisa. Le produit α resta dissout dans la liqueur-mère benzénique.

Après la filtration à la trompe la combinaison moléculaire fut chauffée avec de l'eau et de la sonde diluée, le résidu lavé avec de l'eau et recristallisé dans l'alcool. C'était le produit β qui se cristallisa.

Le benzène fut séparé de la liqueur-mère benzénique par distillation, le résidu lavé avec de la soude diluée et de l'eau, puis recristallisé dans l'alcool. C'est le produit α qui se cristallisa.

Le rendement total était alors :

en phényle- α -naphtylcétone . . .	128 gr. ou 78.5 %
en phényle- β -naphtylcétone . . .	23 gr. ou 14 %

c. à d. un rendement total de 92.5 % calculé sur la quantité de naphtaline employée.

Puisque les deux phénylenaphtylcétones étaient encore légèrement teintées en jaune, elle furent distillées et recristallisées encore une fois, ce qui les rendait tout à fait incolores.

phényle- α -naphtylcétone: pt. d. fus. $75^{\circ}.5$; pt. d. éb. 386° à 764 m.m.¹⁾; 225° à 12 m.m.

phényle- β -naphtylcétone: pt. d. fus. 82° ; pt. d. éb. 398° à 754 m.m.

Cette méthode fit donc obtenir principalement le produit α . Puisque ce résultat diffère de ceux qui ont été obtenus antérieurement (où l'on obtint principalement le produit β) j'ai prié M. JAEGER de vouloir faire l'examen cristallographique du produit α et de comparer ses résultats à l'examen cristallographique du produit α , publié par M. MEIGEN.²⁾ M. JAEGER a trouvé le produit identique à la phényle- α -naphtylcétone examinée par M. MEIGEN. L'identité se démontre par l'exposé suivant:

La symétrie est rhombique-bisphénoïdale.

$$a : b : c = 0,8192 : 1 : 0,8295.$$

Formes observées: $\{110\}$, $\{001\}$, $\{011\}$, $\{010\}$, $\{230\}$, $K\{221\}$.

Angles mesurés.	Calculés.
* $001 : 011 = 39^{\circ} 40\frac{1}{2}'$	—
* $110 : \bar{1}\bar{1}0 = 78^{\circ} 39'$	—
$230 : 110 = 11^{\circ} 38\frac{1}{2}'$	$11^{\circ} 32'$
$230 : 010 = 39^{\circ} 16\frac{1}{2}'$	$39^{\circ} 19'$
$110 : 010 = 50^{\circ} 45'$	$50^{\circ} 40\frac{1}{2}'$
$010 : 011 = 50^{\circ} 19\frac{1}{2}'$	$50^{\circ} 19\frac{1}{2}'$
$001 : 221 = 69^{\circ} 7\frac{1}{2}'$	$69^{\circ} 6'$
$110 : 221 = 20^{\circ} 52\frac{1}{2}'$	$20^{\circ} 54'$

Plan de clivage selon $\{100\}$ et $\{001\}$.

Plan des axes optiques $\{001\}$.

Double réfraction négative; dispersion forte $\rho > v$.

Habitus: court prismatique selon l'axe c .

$\{110\}$, $\{001\}$, $\{011\}$ et $\{010\}$ sont très-luisantes.

$K\{221\}$ est plus terne, ainsi que $\{230\}$.

$\{110\}$ est large, $\{010\}$ bien développée.

$\{001\}$ et $\{011\}$ sont grandes.

$K\{221\}$ est étroite $\{230\}$ très-étroite.

¹⁾ Ces températures ont été déterminées avec un thermomètre de la maison W. NIEHLS, Berlin N. SCHÖNHAUSER ALLEE 171, qui d'après le fabricant donne de suite les températures corrigées.

²⁾ MEIGEN, Zeits. f. Krystall. 31, 216; voir: JAEGER, Thèse, Leyde (1903), p. 119.

Dans une publication récente: Zeits. f. Krystall. 42, 272, 273, (1906), M. JAEGER a prouvé, que, malgré l'analogie très grande des deux dérivés α et β , — analogie comparable à celle de deux corps isomorphes, — la très petite différence de symétrie cristallographique est suffisante, pour prohiber tout à fait la formation de cristaux mixtes entre les deux composants; la courbe de fusion binaire ne présente qu'un point eutectique à 53° C. Les substances fondues ensemble, possèdent une vitesse de cristallisation si petite, que la masse reste liquide pendant plusieurs heures, même, quand la phase solide s'est déposée partiellement. Aussi des dissolvants ordinaires, les deux combinaisons se déposent l'un auprès de l'autre, sans formation de cristaux mixtes.

Déventer, Mars 1907.

Laboratoire de chimie de l'école moyenne.

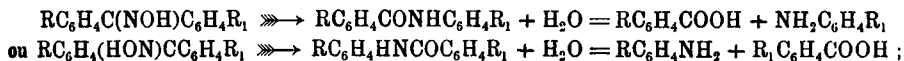
Notice sur la tétraméthyl (2.4.2'4') benzophénone,

PAR M. J. BÖESEKEN.

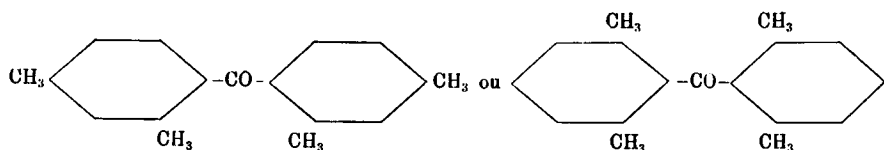
Dans une communication antérieure (Ce Rec. 24, p. 1—5) j'ai démontré, que le m. xylène donne avec un excès de tétrachlorure de carbone, sous l'influence du chlorure d'aluminium, comme produit principal le dichlorure de tétraméthyle benzophénone qui, chauffé au bain-marie avec de l'acide acétique, est transformé dans l'homologue de la benzophénone. Restait encore à déterminer les places des quatre groupes méthyle.

Pour fixer la configuration d'une cétone aromatique on peut

a. oximer la cétone; *b.* chauffer le mélange des oximes stéréo-isomères avec de l'acide sulfurique concentré à 150°. 160°. Les oximes se changent d'abord par la migration de BECKMANN, en anilides puis celles-ci se scindent en acides benzoïque — et anilines substituées:



on obtient donc un mélange de deux acides et de deux anilines qu'on peut séparer et identifier. Mais dans ce cas particulier on ne peut pas suivre cette méthode générale, parce que la cétone en question ne se laisse pas oximer (on ne peut non plus en préparer une hydrazone). Ces faits sont en accord avec une des configurations:



dont la première est la plus probable; les groupes en OO empêcheront totalement la condensation avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine.

Pour prouver exactement la première configuration, je me suis procuré la cétone par une voie synthétique, qui ne laisse aucun doute sur les places des groupes méthyle, c. a. d. que je l'ai préparée par la décomposition du m. xylolate de chaux par la chaleur.

Voici le tableau des constantes des deux cétones qui prouve leur identité:

Tétraméthylbenzophénone	P. d. É.	Densité.	Indice de réfr. n_D	R. M. Calculé d'après LORENTZ	Calculé d'après les constantes de CONRADY (Z. f. phys. Ch) 3 p. 210 77.1.
par CCl_4 et m. xylène	185° à 5m.m.	1.0506 à 12°. 1.0477 à 15°.	1.5876 à 12°.	76.2	
par le m. xylolate de chaux.	188° à 7m.m.	1.043 à 15°.	1.5869 à 15°.	76.7	

Cette cétone est en effet un bel exemple de la loi sur l'empêchement stérique de VICTOR MEYER, car elle n'est pas seulement indifférente envers l'hydroxylamine et la phénylhydrazine, mais elle ne se laisse pas non plus réduire par la poudre de zinc en solution alcoolique légèrement alcaline.

En bouillant dix heures avec ce réducteur on ne peut constater que la formation d'acide m. xilylique. La formation de cet acide donne du reste une indication de la présence du groupe $(\text{CH}_3)_2$ (2. 4.) $\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}$.

Détails sur les expériences.

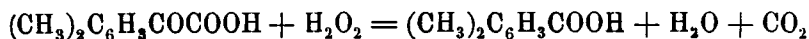
Pour préparer l'acide m. xilylique je suis parti de la diméthyl (2.4) acétophénone, qui à son tour s'obtient par le m. xylène et le chlorure d'acétyle par la méthode de FRIEDEL et CRAFTS de la manière qui est connue.

Quand on fait bouillir cette cétone avec du permanganate

de potassium en solution neutre ou légèrement alcaline on n'obtient que très peu d'acide m. xylylique. Le produit principal est l'acide méthylphtaléique (qu'on peut aisément identifier par sa transformation avec de la résorcine et de l'acide sulfurique en méthylfluorescéine et par l'éther diméthylque qu'on peut obtenir par l'alcool méthylique et HCl; il cristallise en de belles aiguilles au p. de f. de 71°). En outre il se forme de l'acide trimellithique (p. f. = 220°) par l'oxydation du deuxième groupe méthyle. Il est certainement très remarquable que sous l'influence du groupe CO.CH_3 les deux méthyle en o et p soient si facilement attaqués. Surtout quand on pense à l'oxydation extrêmement lente du m. xylène par le même oxydant, dans les dites circonstances.

J'ai donc exécuté l'oxydation de la cétone en deux fois; A. par l'agitation avec la quantité calculée (2 KMnO_4 pour une mol. de la cétone) d'une solution de permanganate diluée et froide, je l'ai converti en acide α -cétonique $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCO}(\text{OH})$.

B. Cet acide, que je n'ai pas isolé, fut oxydé (on employa la solution du sel de potassium, après l'avoir séparé par filtration à la pompe du peroxyde de manganèse et après l'avoir acidulé avec de l'acide sulfurique) avec une solution de hydroperoxyde selon la méthode de M. HOLLEMAN (Ce Rec. 23 p. 169. En versant un petit excès de cet oxydant goutte à goutte dans la solution de l'acide cétonique, chauffée au bain-marie, il se sépare sous dégagement de gaz carbonique de l'acide m. xylylique en belles aiguilles p. de f. 127°):



Le sel de chaux, chauffé dans le vide donne des quantités très médiocres de la cétone cherchée; j'ai tâché en vain d'améliorer le rendement en mélangeant le xylylate avec de la poudre de cuivre.

Par un accident arrivé pendant la distillation dans le

vide, la plus grande partie du corps purifié fut perdue; il ne m'en restait qu'environ un demi-centimètre cube. C'est pourquoi j'ai déterminé l'indice de réfraction. La quantité était trop petite pour la détermination de la densité suivant la méthode pycnométrique usuelle, j'ai donc suivi la méthode à suspension, en employant de l'eau distillée dans laquelle fut versée une solution saturée de NaCl, en agitant légèrement pour obtenir un liquide homogène sans que la tétra-méthyl benzophénone se divisât trop.

La densité de la solution de NaCl fut déterminée avec la balance de Westphal.

Je m'étais d'abord assuré avec le chlorobenzène qu'on peut obtenir ainsi des chiffres qui sont exacts jusqu'à ± 0.001 près.

Le chlorobenzène du commerce donnait	1,115 (15°);	avec le pycnomètre de SPRENGEL	1.1154
La tétraméthylbenzophénone de CCl ₄	1.047	" ; " " " "	1.0477
" " du m. xylolate de chaux	1.043	" .	

Sur le point de solidification et la densité du phosphore blanc,

PAR M. J. BÖESEKEN.

Dans une recherche sur les états allotropiques du phosphore, il fallut purifier rigoureusement cet élément. Dans ce but j'ai chauffé le phosphore jaune du commerce de la manière usuelle avec le mélange chromique, jusqu'à ce qu'il fût parfaitement blanc et limpide.

Puis il fut séché dans le vide, d'abord à 40°—42° à l'état solide, puis à l'état liquide jusqu'à 80°; quelques degrés plus haut il distilla. Le phosphore, distillé et préservé à l'abri de la lumière dans des tubes évacués, est parfaitement blanc: après une exposition de quelques minutes à la lumière diffuse, il devient cependant déjà jaune clair.

Au moment que le phosphore solide séché se liquéfie dans le vide je pouvais toujours observer un fort bonillonnement et la déposition d'eau dans la partie froide du tube.

Le phosphore solide, purifié sous une couche d'eau, quoique séché quelques jours dans un exsiccateur évacué, contient donc toujours de l'eau. J'ai trouvé de 96.3—98.1 % phosphore, dans des morceaux d'origine différente.

On peut aussi montrer cette occlusion, quand l'eau sous laquelle le phosphore se solidifie est colorée en vert par le chrome. Au moment où la solidification a lieu, les mor-

ceaux de phosphore se colorent quelquefois beaucoup plus fort que la solution elle-même. Cette couleur change lentement en bleu, peut-être par la réduction du chromi en chromo.

Quoiqu'il en soit, comme on ne semble pas jusqu'ici avoir fait attention à cette occlusion d'eau, et que les constantes du phosphore solide sont probablement (v. ci d.) déterminées avec l'élément contenant de l'eau, j'ai déterminé le point de solidification et la densité du phosphore blanc pur et sec.

La purification fut exécutée de la manière décrite ci-dessus, en prenant soin qu'avant la distillation, par un échauffement prolongé du phosphore liquide à 80°, l'eau fût totalement éloignée; le récipient du phosphore distillé fut aussi bien séché. Le point de solidification de ce phosphore fut déterminé de la manière suivante. Un thermomètre à $\frac{1}{10}$ degré et vérifié par la Reichsanstalt fut placé dans le tube contenant le phosphore récemment distillé de façon qu'on pouvait remuer le phosphore avec la boule. Ce tube pouvait être évacué; il fut placé dans un bain d'eau. Le phosphore fut liquéfié dans le vide à $\pm 47^\circ$; alors je faisais baisser la température jusqu'à $43^\circ.62$, je remplissais le tube avec du CO_2 sec. Je prenais un petit morceau de phosphore pur et sec et restaurais immédiatement le vide en agitant avec le thermomètre; le phosphore se solidifiait très vite; la température maximum était $44^\circ.76$. Une deuxième expérience me donnait $44^\circ.78$ (j'avais laissé alors refroidir le phosphore liquide jusqu'à $41^\circ.05$).

Le point de fusion du phosphore blanc est donc $44^\circ.77$ (sous une pression de 8 mm.) Quand le tube était rempli avec l'acide carbonique sous la pression atmosphérique j'ai obtenu le même chiffre.

Puis j'ai déterminé le point de solidification en le liquéfiant sous une couche d'eau distillée; dans ces conditions j'ai obtenu le chiffre $44^\circ.14$.

C'est presque ce même chiffre, e. a. d. $44^\circ.17$ et $44^\circ.18$

qui a été donné par DESAINS (Ann. CH. PH. (3) 22 p. 432), qui l'avait aussi déterminé sous une couche d'eau. ¹⁾

HULETT (Zf. phys. Chem. 28 pag. 666) donne 44°.10 (pr. = 1 atmosphère) il a déterminé le point de fusion sous des pressions différentes, le phosphore se trouvait toujours sous une couche d'eau. ²⁾

Il va sans dire qu'on ne peut rien déduire de cette petite dépression $44^{\circ}.77 - 44^{\circ}.14 = 0^{\circ}.63$, parce que c'est justement le phosphore solide qui s'empare de l'eau. Si le phosphore se solidifiait parfaitement sec, la dépression serait certainement beaucoup plus grande, car la dépression moléculaire du phosphore est considérable (SCHENCK et BUCK B 1904 pag. 917) ont trouvé 332, calculé d'après $\frac{0.02 T^2}{w}$ on trouve même $\pm 370 \dots 1\%$ H₂O causerait donc déjà une dépression d'environ 20°.

La densité du phosphore pur fut déterminée par la méthode à suspension à 18°. Comme liquide j'ai pris de l'acide sulfurique d'une densité de 1.805 dans lequel fut versé de l'acide pur du commerce de 1 86 jusqu'à ce que les morceaux de phosphore qui étaient aussi limpides que possible nageaient au milieu du liquide. La densité fut déterminée avec la balance de Westphal. Ainsi fut trouvé 1,831.

Dans ce véhicule le phosphore solidifié sous l'eau flottait à la surface; j'ai déterminé aussi la densité de celui-ci et trouvé 1.822—1.826.. moyenne.... 1.824.

On ne pouvait pas espérer une grande différence, toute fois elle est très évidente;

KOPP a trouvé à 10°... 1.8262 ou 1.8265 dont 1.821 à 18° (LIEB. Ann. 93 pag. 109),

¹⁾ PERSON Ann. CH. PH. [3] 21 pag. 316 a séché le phosphore dans le vide, mais seulement à l'état solide, ce qui ne suffit pas pour éloigner l'eau occludée: il trouve donc aussi 44°.02 pour p. d. f.

²⁾ HULETT observait une sorte de „cristallisation" au moment où le phosphore se liquéfie; peut-être ce phénomène fut-il causé par la perte d'eau pendant la transition: solide $\rightarrow$ liquide.

PISATI et de FRANCHIS à 20°.... 1.823 ou 1.824 à 18°.
(Ber. Chem. Gesel 8 pag. 70).

SCHROETTER (Ann. (3) 24 pag. 417 donne à 10° 1.826 à 1.840! Ces chiffres n'ont pas beaucoup de valeur, il trouve p. e. pour le phosphore liquide à 45°, 1.88 ce qui est beaucoup trop élevé.

Les chiffres des autres auteurs sont donc certainement déterminés avec du phosphore humide; quant aux constantes exactes du phosphore solide notamment la réfraction, la chaleur spécifique, le coefficient de dilatation, elles doivent donc être révisées.

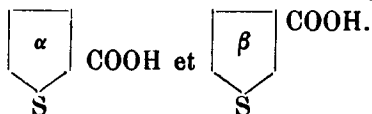
(Février 1907.)

2^e Laboratoire Chimique de l'Université de Groningue.

Sur les acides monocarboniques du thiophène,

PAR M. G. L. VOERMAN.

D'après la théorie de structure, deux acides monocarboniques du thiophène peuvent exister, et V. MEYER et ses collaborateurs, qui ont étudié le thiophène et ses dérivés, ont découvert ces acides qu'ils ont nommés α et β ,



Ils ont aussi décrit leurs propriétés.

Mais contrairement à la théorie, un troisième acide fut encore découvert, qu'on appela acide α . Cet acide α , quoique assez différent des deux autres, comme on peut le voir par comparaison des dates suivantes ¹⁾:

Acide.	Point de fusion.	Solubilité.	}	milligrammes dans 10 c.m ³ . de solution saturée.
α	126°·5	57 (à 21°)		
β	136°	44·5 (à 18°)		
α	118°—119°	75 (à 17°)		

montrait dans quelques-uns de ses dérivés une telle analogie avec les mêmes dérivés de l'acide α , qu'on les prendrait pour des dérivés de cet acide α si en régénérant l'acide

¹⁾ Toutes les recherches de V. MEYER et de ses collaborateurs sont réunies dans: V. MEYER, „Die Thiophengruppe” Braunschweig 1888.

libre, on n'obtenait pas toujours l'acide α , dont les propriétés physiques diffèrent beaucoup de celles de l'acide α .

Cette analogie se manifestait surtout dans les points de fusion des amides, cyanures, amidoximes et phénylthionylurées, et dans la solubilité des sels de Ca, Ba, Zn, Pb et Ag.

De plus l'acide α ne changeait point en propriétés physiques en passant par quelques-uns de ces dérivés, ou par des cristallisations répétées.

Mais lorsque l'acide fut aussi obtenu en oxydant le thiotolène, $C_4H_3SCH_3$ du goudron, qui est notoirement un mélange des thiotolènes α et β , V. MEYER présumait que l'acide α était pourtant un mélange des acides α et β , et cette présomption devenait certitude quand, par une lente cristallisation d'un mélange de deux parties d'acide α et d'une partie d'acide β , on obtint un acide tout à fait identique à l'acide α .

Cet acide n'était donc pas un corps chimiquement pur; mais alors il restait incompréhensible pourquoi l'acide α ne pouvait pas être séparé dans ses composants. V. MEYER supposait que les acides α et β étaient peut-être isomorphes, et qu'ils pouvaient donc cristalliser ensemble dans toutes les proportions.

Et quant aux dérivés, il ne trouvait plus étonnant que la phénylthionylurée ou les amides avaient les mêmes points de fusion pour les acides α et α , parce qu'il trouvait que ces dérivés de l'acide β avaient aussi les mêmes points de fusion que les mêmes dérivés de l'acide α . Mais pour la solubilité, presque absolument égale, des sels de Ca, Ba, Zn, Pb, etc., il ne trouvait point d'explication parce que ces sels de l'acide β avaient une solubilité tout à fait différente.

Ces considérations de V. MEYER sont maintenant tout à fait insuffisantes à un point de vue physico-chimique, car il n'existe point de nécessité que deux corps, ayant les mêmes points de fusion, forment des mélanges avec les mêmes points de fusion, et d'autre part il est fort possible

que deux corps, à solubilité différente, forment un mélange ayant la même solubilité que l'un des composants.

De plus, en considérant les dates trouvées par V. MEYER pour les points de fusion des acides α , obtenus des divers dérivés, et les dates pour les solubilités des sels des acides α et α , on voit qu'il y a de petites différences qui font soupçonner qu'il n'a pas toujours eu entre les mains le même acide α .

Il semblait intéressant d'étudier ces acides et leurs dérivés à un point de vue physico-chimique, et d'examiner si la cause des particularités de l'acide α ne serait pas due à la formation d'une, ou de plusieurs combinaisons moléculaires ou à la formation de cristaux mixtes.

Dans ce mémoire on traite les acides libres; les dérivés n'ont pas encore été étudiés, parce que la quantité de l'acide β , nécessaire pour préparer ces dérivés, me faisait encore défaut.

Préparation des acides.

L'acide α fut obtenu par V. MEYER en oxydant l' α propiothiénone $C_4H_3SCOC_2H_5$ avec du permanganate de potassium; en partant de l'acétothiénone $C_4H_3SCOCH_3$ il résultait toujours un acide mêlé avec de l'acide glyoxylique $C_4H_3SCOCOOH$, dont la séparation était difficile.

Mais aussi en partant de l' α .acétothiénone on peut très bien obtenir l'acide α presque quantitativement en employant la méthode, donnée il y a quelque temps par M. HOLLEMAN ¹⁾ pour oxyder le groupe $-COCOOH$ en $-COOH$ et $CO_2 + H_2O$ au moyen du peroxyde d'hydrogène.

L'acétothiénone elle même peut être obtenue par la réaction de FRIEDEL et CRAFTS en partant du thiophène et du chlorure d'acétyle comme l'a décrit V. MEYER ²⁾; on obtient le thiophène en distillant le succinate de sodium sec avec le trisulfure de phosphore, selon la méthode de M. M. VOLHARD et ERDMANN (Ber. 18, 454). L'oxydation de l'acétothiénone se

¹⁾ Ce Rec. 23, 169.

²⁾ L' α .acétothiénone a un point de fus. de $+9^\circ$.

fait alors en deux étapes et est effectuée de la manière suivante.

11,5 gr. de la cétone $C_4H_7SCOH_2$ sont portés dans 1 litre d'eau avec 12 gr. de soude caustique; on additionne ensuite en portions et en agitant une solution de 40 gr. de permanganate de sodium, dissous dans 1 litre d'eau; l'addition est réglée de telle manière, qu'on introduit une nouvelle portion quand la couleur violette est transformée en vert. Alors on laisse en repos pendant la nuit; le lendemain on chauffe au bain-marie jusqu'à la disparition de la couleur verte. Le dioxyde de manganèse est séparé ensuite par filtration, le liquide est neutralisé avec de l'acide chlorhydrique, de sorte qu'il ne reste que faiblement alcalin, et concentré jusqu'à environ 250 cm³.

Après refroidissement on ajoute au liquide 9 grammes de peroxyde d'hydrogène de 30%, dilués de leur propre volume d'eau ¹⁾. On laisse quelques heures en repos à la température ordinaire et l'on chauffe ensuite quelques minutes au bain-marie en agitant.

En acidulant alors avec de l'acide chlorhydrique, l'acide α se précipite presque pur; de la liqueur-mère une petite quantité peut être obtenue par extraction avec de l'éther. En recristallisant l'acide dans l'eau chaude ou en le distillant dans le vide, on l'obtient tout à fait pur avec un rendement d'environ 9 gr. c'est à dire 80% de la théorie.

Point de fusion: 126°.2.

Analyse: 0.1784 gr. donnèrent 0.3229 gr. Ba SO₄.

Trouvé: 24.85% S.

Calculé: 25.0% S.

0.1348 gr. furent neutralisés par 10.6 c.m.³ de lessive 0.0996 N.

Calculé: 10.57 c m.³.

Solubilité à 24°.9: 0.75% d'acide dans la solution aqueuse saturée.

(D'après V. MEYER à 21° environ 0.55%₀).

La détermination de la conductibilité électrique a donné les dates suivantes: (La conductibilité de l'eau qui n'était

¹⁾ Cette quantité est un peu trop grande, et peut être diminuée.

pas plus grande que 2.10^{-6} Ohms réciproq. ne fut pas mise en ligne de compte).

v	μ	α	100k	
25	32.44	0.085	0.0314	$\mu_{\infty} = 382.7$
50	45.37	0.118	0.0319	
100	62.49	0.163	0.0319	
200	85.06	0.222	0.0318	
400	113.87	0.298	0.0315	
800	149.34	0.390	0.0312	

En moyenne: 0.0316

v signifie le volume dans lequel est dissout une mol. de l'acide,

μ signifie la conductibilité électrique moléculaire,

α signifie le degré de dissociation,

100k signifie la constante de dissociation, selon M. OSTWALD.

Auparavant M. OSTWALD ¹⁾ a trouvé: 100k = 0.0302

M. BADER ²⁾ 100k = 0.0329.

Il ressort de toutes ces dates que mon acide α est pur, et sa préparation par voie synthétique garantit qu'il n'est point souillé avec l'acide β .

La préparation de l'acide β n'a pas eu de résultat aussi satisfaisant. V. MEYER préparait cet acide en oxydant le β -thiitolène $C_4H_5SCH_3$ à l'aide d'une solution diluée de permanganate de potassium; mais le rendement était toujours très mauvais, c'est à dire de 5 à 8 % de la théorie. J'ai tenté de diverses manières d'améliorer cette oxydation directe, en employant p. e. du permanganate d'autres concentrations, de l'acide nitrique dilué, de l'acide chromique en solution benzénique, du peroxyde d'hydrogène en solution neutrale, alcaline, acétique, etc., mais toujours le groupe CH_3 restait intact, ou bien il était oxydé mais en même temps aussi le noyau thiophénique. Enfin une méthode indirecte m'a donné des résultats un peu meilleurs.

En chlorurant le β . thiitolène on peut remplacer dans le

¹⁾ Ph. Ch. 3, 384.

²⁾ Ph. Ch. 6, 313.

groupe CH_3 , deux atomes d'hydrogène par deux atomes de chlore, qui à leur tour peuvent être substitués par un atome d'oxygène. On obtient alors une aldéhyde qui se laisse facilement oxyder. Mais malheureusement la chloruration ne se laisse pas effectuer si aisément; car bien qu'on introduise le chlore dans la lumière directe du soleil, à la température du thiotolène bouillant (114°) et avec addition de pentachlorure de phosphore comme catalyseur, c'est-à-dire dans des circonstances qui sont aussi favorables que possible pour diriger le chlore dans la chaîne CH_3 , toujours une partie du chlore entre dans le noyau, et ne se laisse éloigner qu'en perdant une grande partie de la substance.

Ce phénomène, que des atomes d'halogène entrent très facilement dans le noyau et difficilement dans la chaîne latérale, semble être caractéristique pour les dérivés du thiophène. M. OPOLSKY, qui a étudié quelques-uns de ces dérivés halogénés dans le noyau, a aussi constaté ce fait. Il dit que ces dérivés ont un caractère hyperaromatique ¹⁾.

Le β -thiotolène lui-même est obtenu en distillant le pyrotartrate de sodium sec avec du trisulfure phosphore, comme l'ont indiqué M. M. VOLHARD et ERDMANN ²⁾. Il n'est point nécessaire d'opérer avec de petites quantités comme ils le prétendent.

Le β -thiotolène bouillant est chloruré dans la lumière directe du soleil et avec addition de 10 % de pentachlorure de phosphore; la chloruration est continuée jusqu'à ce que deux atomes de chlore soient introduits. Le produit de la réaction est alors chauffé avec du carbonate de calcium (3 fois le poids du thiotolène) et avec de l'eau (10 fois le poids) dans un bain d'huile de 130° pendant quatre heures dans un ballon à réfrigérant ascendant; l'aldéhyde formée est ensuite distillée avec de la vapeur d'eau et purifiée par sa combinaison avec le bisulfite. On obtient ainsi, si la

¹⁾ Centralblatt 1905, II, 1796.

²⁾ B. 18, 454.

chloruration a bien réussi, 5 gr. d'aldéhyde en partant de 10 gr. de thiotolène.

L'oxydation de cette aldéhyde est effectuée par du permanganate de potassium : 3 grammes d'aldéhyde sont oxydées avec 3.2 gr. de permanganate de potassium et 1.3 gr. de potasse caustique (80 %) dans $\frac{1}{2}$ L. d'eau en agitant, et à la température ordinaire. On laisse en repos pendant la nuit, on filtre du dioxyde de manganèse, et on précipite l'acide avec de l'acide chlorhydrique, après avoir concentré le liquide. L'eau-mère est encore extraite avec de l'éther. Le rendement est de 3 grammes, mais le produit contient aussi du chlore dans le noyau thiophénique. L'éloignement de ce chlore peut s'effectuer par traitement avec de l'amalgame de sodium (5 %) en solution aqueuse pendant 15 à 20 jours. Mais comme je l'ai dit antérieurement, la plus grande partie de l'acide se perd à cette opération, de sorte que le rendement en acide β pur ne dépasse pas 10 % de la quantité théorique, qu'on peut obtenir du thiotolène.

Recristallisé dans l'eau, cet acide forme de belles aiguilles scintillantes, qu'on n'obtient que quand l'acide est tout à fait exempt de chlore.

Point de fusion: $138^{\circ}.4$.

Analyse 0.1084 gr. donnèrent 0.1990 gr. de Ba SO₄.

Trouvé: 25.2% S;

Calculé: 25.03% S.

Solubilité à 25°: 0.43 % d'acide dans la solution aqueuse saturée.

(D'après V. MEYER environ 0.44% à 18°).

Conductibilité électrique.

v	μ	α	100 k	
50	23.20	0.061	0.0078	$\mu_{\infty} = 382.7$
100	32.32	0.084	0.0078	
200	44.90	0.117	0.0078	
400	62.06	0.162	0.0078	
800	84.66	0.221	0.0079	

En moyenne: 0.0078

M. LOVÉN ¹⁾ a trouvé pour l'acide pur $100 k = 0.0078$.

On voit que la place de l'atome de soufre plus loin du groupe carboxyle se manifeste clairement dans la constante de dissociation, qui dans ce cas est environ de 4 fois plus petite que pour l'acide α .

Détermination des courbes de solidification.

D'après les principes de la règle des phases il était vraisemblable que les anomalies, constatées par V. MEYER, trouveraient une explication par la formation de combinaisons moléculaires ou de cristaux mixtes des deux acides. Et en effet, par la détermination des courbes de solidification de mélanges des acides, j'ai pu démontrer clairement qu'une formation de cristaux mixtes a lieu.

Les points de solidification ont tous été déterminés de façon que le réservoir du thermomètre fût tout à fait entouré par la substance; celle-ci se trouvait dans des tubes minces qui trempaient dans un bain d'air, chauffé dans un bain d'huile à paraffine.

Les points de solidification initiaux s'observaient toujours très exactement à cause de l'effet calorique; ce n'était pas toujours le cas pour les points de solidification finals, mais en faisant fondre et solidifier plusieurs fois les mélanges, il était possible de fixer ces points de telle façon que l'incertitude n'est pas plus grande qu'un demi degré.

Les dates sont réunies dans la table suivante, et reproduites, graphiquement dans la fig. 1.

Points de solidification.

% α	% β	Point de sol. initial.	Point de sol. final.
100	0	126°.2	
99.1	0.99	125°.4	123°.9—124°.4
98.25	1.75	125°.1	
96.56	3.44	124°.6	123°.1—123°.6
94.30	5.70	124°.1	121°.0
93.60	6.40	123°.4	
90.60	9.40	122°.2	

¹⁾ Ph. Ch. 19, 458.

% α	% β	Point de sol. initial.	Point de sol. final.
88.20	11.80	121° 3	$\pm 118^\circ$
85.82	14.28	120° 3	$\pm 116^\circ 6$
85.00	15.00	120° 1	
79.45	20.55	117° 7	113° 5—114°
77.45	22.55	117° 2	112°—112° 6
75.30	24.70	116° 3	110° 8—111° 2
74.60	25.40	116° 0	$\pm 110^\circ 6$
69.45	30.55	114° 3	110°—111°
66.20	33.80	113° 3	110° 5—110° 8
63.25	36.65	112° 5	110° 8
59.70	40.30	111° 5	110° 5
58.00	42.00	111° 0	110° 7
55.00	45.00	112° 6	110° 8
50.85	49.15	115° 0	110° 7
42.50	57.50	119° 6	110° 7
38.90	61.10	121° 2	111° 2
33.60	66.40	124° 0	116° 5—117° 5
23.80	76.20	128° 2	± 123.5
14.00	86.00	132° 6	129° 5—129° 8
5.40	94.6	136° 3	134°—134.3
0	100	138° 4	

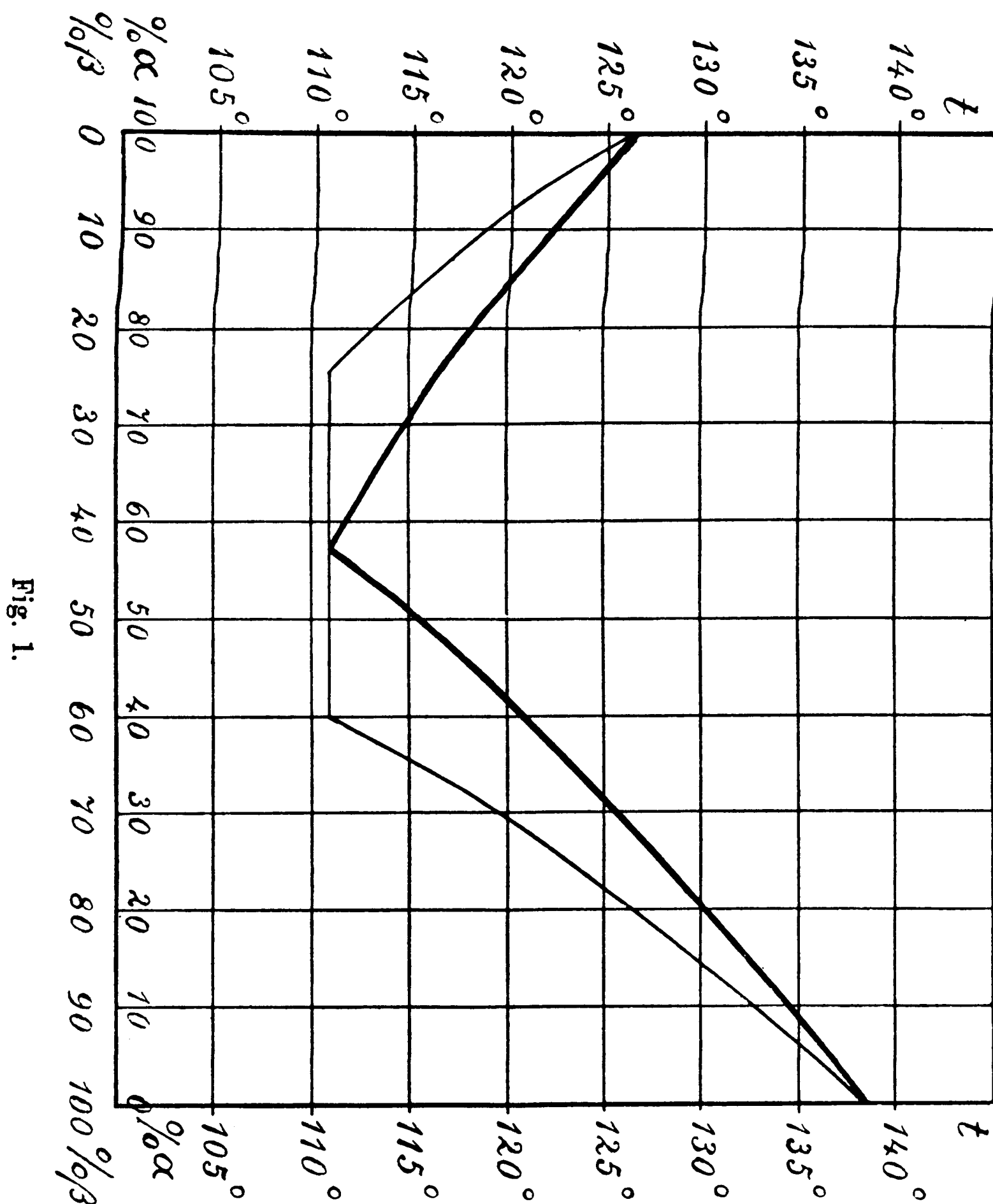
Dans la fig. 1 la ligne la plus forte représente les points de solidification initiaux, l'autre les points finals.

Il résulte de ces dates qu'il se présente un point eutectique à 110° 8, avec une composition du mélange de 57.5 % d'acide α et 42.5 % d'acide β . La série des mélanges à l'état solide offre une lacune qui s'étend des mélanges avec 25 % d'acide β jusqu'aux mélanges avec 60.5 % d'acide β .

Les phénomènes de solidification qui se présentent dans ce cas sont donc les suivants:

Tous les mélanges de 0 % d'acide β jusqu'à 25 % d'acide β se solidifient graduellement, dans un certain intervalle de température, pour donner des cristaux mixtes homogènes de la même composition que le mélange dont on est parti. Tous les mélanges de 0 % d'acide α jusqu'à 39.5 % d'acide α présentent les mêmes phénomènes, mais les cristaux mixtes homogènes peuvent être dans ce cas d'un

autre type cristallin. Tous les mélanges compris entre 25 % et 60.5 % d'acide β se solidifient finalement en formant un mélange de deux sortes de cristaux mixtes, c'est à dire de la composition 25 % β + 75 % α et 39.5 % α + 60.5 % β .



Examen cristallographique.

M. F. M. JAEGER, qui a eu la bienveillance d'exécuter cet examen avec les acides et quelques mélanges, a obtenu des résultats tout à fait correspondants à ceux qui sont déduits des courbes de solidification.

Voici sa communication:

„L'acide α cristallise des dissolvants ou de la masse fondue en aiguilles plus ou moins larges, qui ne sont ter-

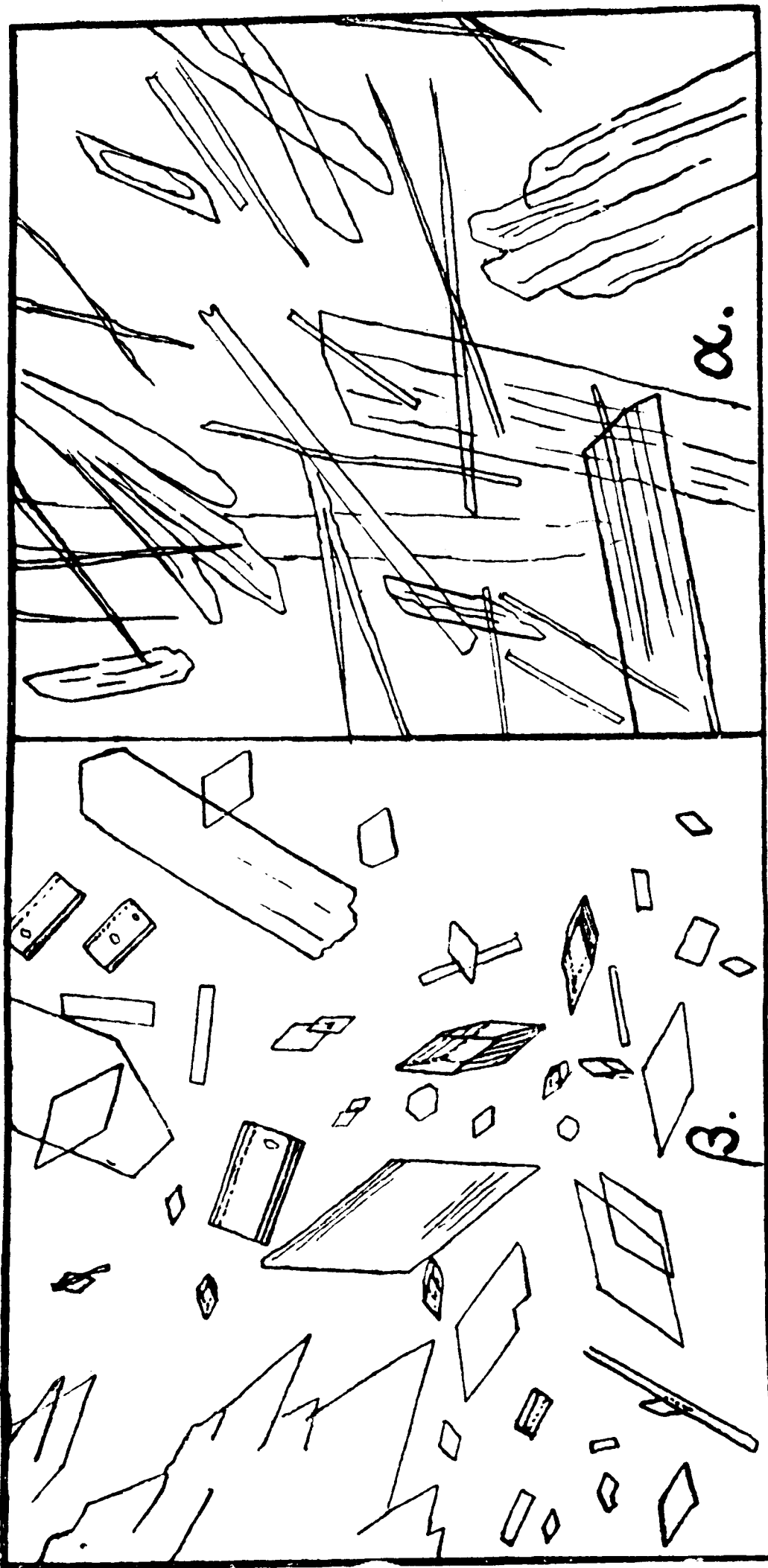


Fig. 2.

minées que rudimentairement, et pas à définir morphologiquement. Quoique les propriétés optiques indiquent la symétrie monoclinique, la circonscription a, cà et là, de la

ressemblance avec la symétrie triclinique. L'extinction optique est cependant perpendiculaire à la direction de la longueur des aiguilles. Contrairement à ce qui est le cas chez l'acide β , le plus petit axe d'élasticité optique coïncide avec la direction de longueur des aiguilles. Le plan des axes optiques est perpendiculaire à la longueur des aiguilles. Dans la lumière convergente on observe une hyperbole colorée très caractéristiquement, à environ $\frac{2}{3}$ du diamètre du plan visuel. La dispersion est très grande et $\rho < \nu$; la réfraction double autour de la bissectrice est positive.

L'acide β cristallise facilement en forme de lames, exactement contournées. Dans la fig. 2 on voit comment se présentent les acides sous le microscope.

Les cristaux de l'acide β sont monocliniques, prismatiques; ils forment des combinaisons des formes: $\{001\}$ très prédominante, $\{110\}$ et $\{100\}$; l'angle d'inclinaison β diffère beaucoup de 90° , de sorte que les petits individus se présentent comme des rhomboédres par développement égal de $\{110\}$ et $\{001\}$. Souvent les lames sont si minces, qu'on ne voit que le contour parallélogrammatique, avec un angle aigu de 42° à 43° , épointé par $\{100\}$. En outre on observe des lames rectangulaires, formées par croisement de $\{100\}$, c'est à dire prolongation de l'axe b . Quoiqu'évidemment une autre forme, elles sont identiques aux formes parallélogrammatiques.

Le plan des axes optiques est parallèle à $\{010\}$, coïncidant avec la diagonale la plus grande des parallélogrammes, ou perpendiculaire à la direction de longueur des formes aiguillées. Dans la lumière convergente on voit une hyperbole avec des anneaux elliptiques au bord du plan visuel. Dispersion inclinée et très faible, $\rho > \nu$, réfraction double négative. L'axe de longueur des parallélogrammes et la largeur des individus aiguillés sont les directions d'élasticité optique les plus petites.

L'acide β montre des couleurs d'interférence très vives, l'acide α des couleurs grisâtres, peu prononcées.

Quant aux mélanges, étudiés sous le microscope de cristallisation;

a. celui avec 61.6 % d'acide β ne montre que des cristaux du type β ; il n'est pas invraisemblable qu'il se forme en même temps très peu de cristaux de la forme α ;

b. mélange avec 42 % d'acide β montre principalement des cristaux de la forme α , mais aussi des parallélogrammes très petits, peu colorés, de la forme β . Les cristaux de la forme α sont tous positifs et $\varphi < \nu$;

c. mélange avec 35.5 % d'acide β ; comme b;

d. mélange avec 22.5 % d'acide β ne montre que des cristaux de la forme α , aussi bien avec une réfraction positive que négative, mais toujours $\varphi < \nu$.

e. mélange avec 14 % d'acide β ne montre que des cristaux du type α , dispersion très grande, $\varphi < \nu$, réfraction double positive.

Conclusion: Ces acides forment une série de mélanges isodimorphiques, avec une lacune pour les teneurs de 22.5 % d'acide β jusqu'à 61 à 62 % d'acide β ¹⁾. Les cristaux du type α deviennent de moins en moins positifs par l'addition de l'acide β , et tout près de la lacune même négatifs (comme l'acide β lui-même); ils gardent cependant la grande dispersion et $\varphi < \nu$, ce qui est très caractéristique pour l'acide α . Les cristaux du type β ont partout une réfraction double négative et une dispersion inclinée faible''.

Conductibilité électrique des mélanges.

Il était possible que par la détermination de la conductibilité électrique de mélanges des acides on trouverait quelque indication d'une combinaison des molécules des

¹⁾ Cette petite différence entre la valeur déduite des courbes de solidif. et celle-ci peut être causée par un élargissement des limites de la lacune à des températures plus basses. Mais elle n'a point d'intérêt pour l'explication de l'acide α .

acides α et β en solution aqueuse. Dans ce but j'ai comparé les valeurs trouvées de μ (conductibilité moléculaire) avec celles de μ qui se laissent calculer de la composition connue d'un mélange et des valeurs de μ_∞ des acides α et β , en supposant que la loi de dilution de M. OSTWALD est applicable dans ce cas; ceci est vraisemblable les acides α et β étant des électrolytes faibles.

Le calcul se fait de la manière suivante.

Soit la quantité totale des acides AH et BH dans le mélange respectivement A et B (par unité de volume de la solution); la concentration des ions A et B resp. C_A et C_B , et soient les conductibilités maximales des acides AH et BH, μ_∞^A et μ_∞^B , alors la conductibilité moléculaire du mélange est exprimée par:

$$\mu_v = \frac{\mu_\infty^A C_A + \mu_\infty^B C_B}{A + B}$$

(v indiquant le volume de la solution dans lequel est dissous une molécule du mélange, donc $v = \frac{1}{A + B}$), car $\frac{C_A}{A + B}$ est le degré de dissociation de l'acide AH dans le mélange et $\mu_\infty^A \frac{C_A}{A + B}$ sa conductibilité moléculaire, et de la même manière $\mu_\infty^B \frac{C_B}{A + B}$ est celle de l'acide BH; leur somme donne la conductibilité du mélange ¹⁾.

Pour les acides thiophéniques les valeurs de μ_∞^A et μ_∞^B sont identiques = μ_∞ , donc $\mu_v = \mu_\infty \frac{C_A + C_B}{A + B} = \frac{\mu_\infty}{v} (C_A + C_B)$. Il s'agit maintenant de trouver C_A et C_B ; ces concentrations sont calculables des équations suivantes:

$$\frac{C_A C_H}{C_{AH}} = K_A; \quad \frac{C_B C_H}{C_{BH}} = K_B; \quad C_H = C_A + C_B,$$

C_H indiquant la concentration des ions d'hydrogène du

¹⁾ Comparez WAKEMAN, Ph Ch. 15, 159.

mélange, C et C_{BH} les concentrations des parties non dissociées des acides, et K_A et K_B les constantes de dissociation des acides AH et BH .

Les deux premières équations sont les expressions de la loi de M. OSTWALD, la troisième indique que les concentrations des ions positifs et négatifs sont égales.

En substituant la valeur de C_B , et pour $C_{AH} = A - C_A$ et pour $C_{BH} = B - C_B$ on obtient:

$$\frac{C_A (C_A + C_B)}{A - C_A} = K_A \text{ et } \frac{C_B (C_A + C_B)}{B - C_B} = K_B$$

d'où il faut résoudre C_A et C_B . Une solution directe est impossible, mais par des substitutions successives des valeurs se trouvent. Ainsi ont été calculées quelques valeurs de μ_v et $\alpha = (C_A + C_B) v$, pour les concentrations $v = 100$ et $v = 200$.

Conductibilité électrique des mélanges.

Trouvé. $\left\{ \begin{array}{l} 89\% \alpha \\ 11\% \beta \end{array} \right.$ Calculé.

v	μ	α	100K	C_A	C_B	μ	α
50	43.26	0.113	0.0288				
100	59.49	0.155	0.0286	0.001503	0.000052	59.51	0.156
200	80.94	0.211	0.0284	0.001018	0.000047	81.55	0.213
400	108.05	0.282	0.0278				
800	141.29	0.369	0.0270				

$\left\{ \begin{array}{l} 66.66\% \alpha \\ 33.33\% \beta \end{array} \right.$

33.33	31.79	0.083	0.0226				
66.66	44.28	0.116	0.0227	0.001532	0.000214	44.55	0.116
100	± 53	± 0.139	interpolé	0.001226	0.000176	54.90	0.140
133.33	60.86	0.159	0.0226	0.001043	0.000155	61.13	0.160
200	± 71.60	± 0.187	interpolé	0.000829	0.000126	71.40	0.191
266.66	82.33	0.215	0.00221				
533.33	109.83	0.287	0.00217				
1066.66	143.38	0.375	0.00217				

$$\left\{ \begin{array}{l} 50\% \alpha \\ 50\% \beta \end{array} \right.$$

ν	μ	α	100K	C_A	C_B	μ	α
50	35.12	0.092	0.0185	0.001454	0.000403	35.52	0.093
100	48.52	0.127	0.0184	0.000991	0.000287	48.92	0.128
200	66.01	0.172	0.0180	0.000665	0.000206	66.59	0.174
400	88.58	0.231	0.0184	0.000438	0.000148	89.66	0.234
800	117.15	0.306	0.0170				

$$\left\{ \begin{array}{l} 29.6\% \alpha \\ 70.9\% \beta \end{array} \right.$$

100	43.04	0.112	0.0143	0.000654	0.000460	42.64	0.111
200	58.63	0.153	0.0139	0.000434	0.000328	58.29	0.152
400	79.06	0.207	0.0135				
800	105.02	0.274	0.0130				

La concordance entre les valeurs trouvées et celles qui sont calculées est visible; ces acides obéissent donc très

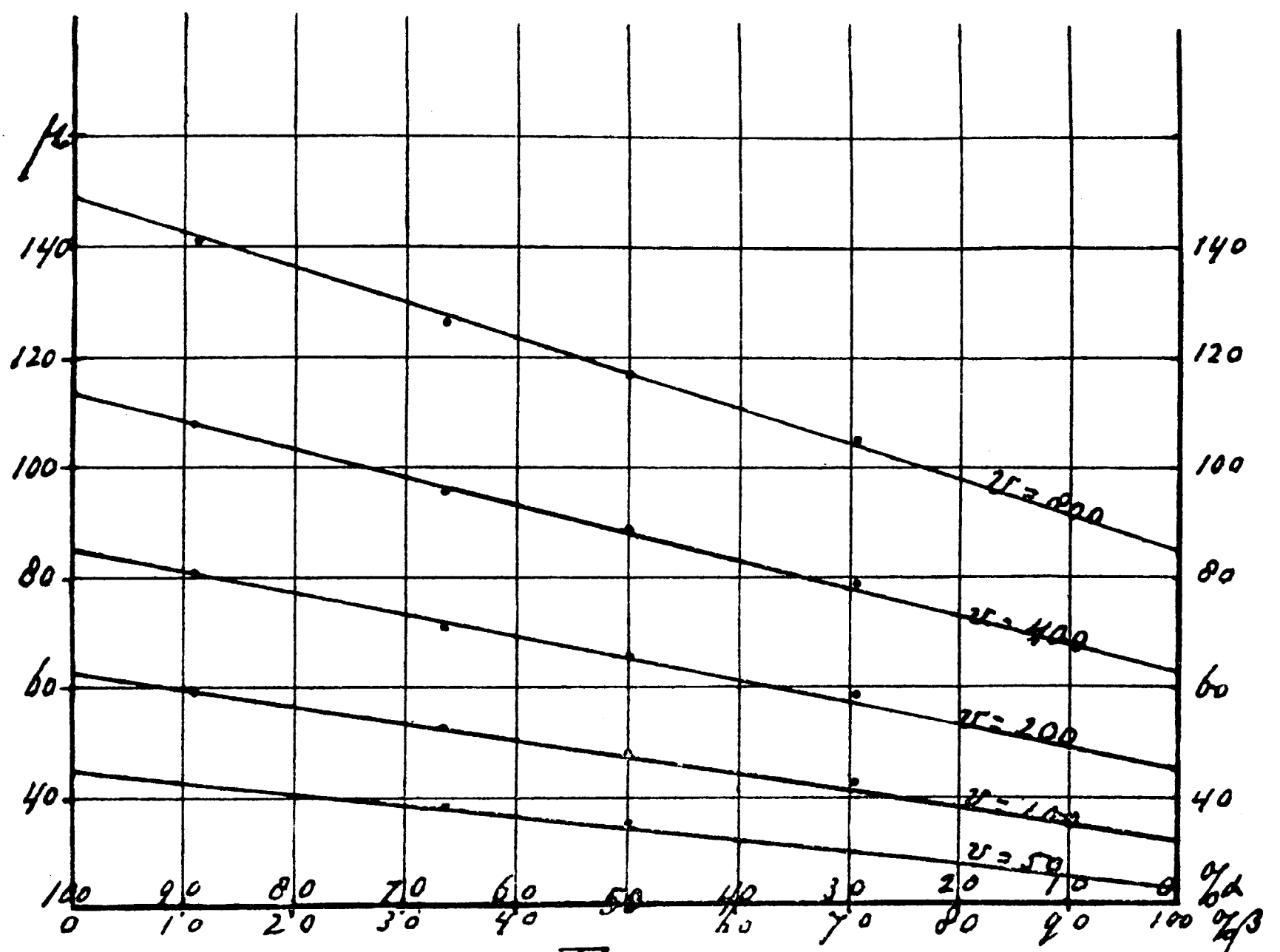


Fig. 3.

bien à la loi de dilution. De plus il s'ensuit qu'on n'en peut rien conclure quant à une combinaison des acides, parce qu'ils se comportent tout à fait comme deux acides faibles arbitraires. Aussi l'on voit dans la fig. 3, où sont dessinées quelques valeurs trouvées de μ , que, pour une même concentration, ces valeurs sont situées presque sur la ligne droite liant les valeurs de μ des acides α et β purs.

Il me reste maintenant à envisager si les résultats obtenus par V. MEYER trouvent une explication dans la formation de cristaux mixtes.

Il ressort de mes recherches que l'acide α , de V. MEYER, commençant à fondre à 115° et fondant tout à fait à 118° — 119° , est un terme dans la série des cristaux mixtes se composant d'environ 82—83 % d'acide α et de 18—17 % d'acide β .

L'impossibilité de séparer alors l'acide α par des cristallisations n'a rien d'étonnant; chez les cristaux mixtes c'est un phénomène ordinaire qu'ils sont très difficiles à séparer. Toutefois la possibilité existe que par des cristallisations dans un autre dissolvant ou à une autre température, une séparation plus ou moins parfaite s'effectue. En effet, dans ce cas j'ai obtenu des indications qu'une séparation serait possible, car en recristallisant dans l'eau chaude un mélange de 85.3 % d'acide α et de 14.7 % d'acide β , avec un point de solidification de $120^{\circ}.3$, il résultait un mélange avec un p. de sol. de $121^{\circ}.6$, c'est à dire d'une composition de 89 % α et de 11 % d'acide β . Cette observation n'est donc pas en concordance avec le résultat de V. MEYER, qui ne trouvait pas de changement par cristallisation. Peut-être une différence de température de cristallisation, (V. MEYER ne mentionne pas la température), en est la cause. Mais aussi dans les dates de V. MEYER on peut trouver de petites différences dans les points de fusion de l'acide α régénéré de divers dérivés.

Une séparation serait aussi possible au moyen des sels,

car il n'est pas nécessaire que tous les sels aussi forment des cristaux mixtes. Il me semble que V. MEYER n'a pas essayé cette méthode, probablement parce qu'il a trouvé la solubilité de quelques sels de l'acide α presque égale à celle des sels analogues de l'acide α , et qu'il s'y attendait donc peu. J'ai essayé de séparer les acides par les sels de calcium; en partant d'un mélange de 70 % d'acide α et 30 % d'acide β j'ai obtenu, par cristallisation fractionnée, des mélanges variants de 60 % d'acide α et 40 % d'acide β jusqu'à 92 % d'acide α et 8 % d'acide β , mais je n'ai pas réussi à obtenir l'un des acides à l'état pur, parce que la quantité dont je disposais était trop petite.

Quand j'aurai obtenu une quantité suffisante d'acide β , j'espère être en état d'étudier quelques sels, et aussi quelques dérivés, surtout l'amide et la thionylphénylurée. Car dans ce cas V. MEYER a trouvé que les dérivés de l'acide α , β et α ont le même point de fusion. Probablement on aura ici aussi des cristaux mixtes, et, d'après l'égalité des points de fusion, avec une courbe de solidification continue.

Amsterdam, Janvier 1907.

Lab. de chimie organ. de l'Université.

Sur les éthers-sels des acides gras avec les deux Phytostérines de la graisse de Calabar, et sur les dérivés analogues de la Cholestérine, qui possèdent trois phases liquides stables,

PAR M. F. M. JAEGER.

§ 1. La présente publication donne les recherches ¹⁾ que j'ai continuées sur les propriétés physiques et les transitions mutuelles des phases liquides anisotropes des éthers-sels de la cholestérine et de ceux des deux phytostérines (α - et β -), qui ont été extraites de la graisse de Calabar par M. WINDAUS à Fribourg (Brissgau). Je ne veux pas laisser échapper l'occasion de remercier à nouveau le savant nommé, qui m'a fourni si aimablement une assez forte quantité de ces deux substances, pour continuer mes recherches déjà commencées antérieurement.

Les transitions des phases liquides l'une dans l'autre, et celles, qui se rapportent au passage de l'état solide à l'état liquide et vice-versa, sont si remarquables chez les substances étudiées, qu'elle pourront peut-être éclaircir un peu les relations, qui existent entre les états solides et liquides de la matière en général, et aussi celles qui doivent exister entre les phases mentionnées et les phases liquides biréfringentes, encore si énigmatiques.

¹⁾ Voir: Ce Recueil T. 24, 334 (1906); Communiqué à l'Académie des Sciences d'Amsterdam (1906). Novembre p. 389 et p. 401.

De plus, j'ai pu constater chez les dérivés des acides gras à grand nombre d'atomes de carbone et de la cholestérine, plusieurs cas dans lesquels la substance cristallisée fond en plusieurs liquides successifs, qui sont tous en équilibre stable par rapport à la phase liquide isotrope, tandis qu'il y a une irréversibilité typique chez les transitions de phases, qui ont une valeur théorique considérable.

§ 2. En complétant la série des éthers-sels déjà étudiés, j'ai préparé par synthèse d'abord l'heptylate et le nonylate de la cholestérine. La série des éthers-sels est devenue par là complète jusqu'au caprate. En outre j'ai préparé encore le laurate, le myristate, le palmitate et le stéarate de la cholestérine; l'arachate ne pouvait pas être obtenu à l'état assez pur pour en publier les résultats de la synthèse. C'est parce que ce dérivé est insoluble dans presque tous les dissolvants organiques, sauf le chloroforme bouillant, que la purification n'a pas réussi.

Tous les dérivés mentionnés ont été préparés en chauffant pendant quelques heures, la cholestérine pure recristallisée avec les acides gras purifiés. On obtient des résultats fort bons, en éliminant l'eau dégagée au moyen d'évacuation, comme l'a décrit déjà M. SCHÉY¹⁾, à l'occasion de la synthèse des triglycérides de ces mêmes acides gras.

C'est seulement en recristallisant les produits obtenus plusieurs fois dans des mélanges d'éther absolu et d'alcool, ou dans ceux d'acétate éthylique et d'alcool, qu'on réussit à obtenir les éthers-sels tout à fait purs. J'ai jugé les dérivés obtenus assez purs, quand les températures de transition ne variaient qu'entre des limites insignifiantes. En bouillant les corps synthétiques avec de l'alcali caustique en présence d'alcool, on peut régénérer la cholestérine et l'acide gras employé, ce qu'on peut vérifier au moyen du point de fusion.

¹⁾ SCHÉY, Thèse. Leyde (1899). — Ce Rec. 18, 169.

§ 3. Les dérivés purs, obtenus ainsi, cristallisent d'une manière assez caractéristique, en montrant des paillettes *très minces et luisantes comme des écailles de poisson*. Surtout les myristate, palmitate et stéarate offrent cette sorte de cristallisation avec beaucoup d'éclat. Les laurate, heptylate et nonylate au contraire sont obtenus le plus souvent sous forme d'aiguilles luisantes allongées. Les écailles mentionnées ci-dessus sont extrêmement molles: elles se déforment très facilement et l'on peut courber les individus composants, sans qu'ils se séparent d'une manière brusque.

Je veux mentionner ici encore une fois, que quelques-uns de ces dérivés ont une importance physiologique, parce qu'on a constaté leur présence continuelle dans le sérum du sang de l'homme et de plusieurs animaux domestiques. ¹⁾ Ainsi M. HÜRTHLE a trouvé le palmitate et aussi l'oléate (pt. d. fus. 43° C.) de la cholestérine comme des éléments constants du sérum de l'homme, du cheval, du boeuf, du cochon et du chien; il est important de savoir, que le stéarate au contraire y fait toujours défaut.

Ainsi MM. BONDZYSKI et HUMNICKI²⁾ ont démontré la signification de la cholestérine pour l'organisme animal. Les expériences faites montrent, que chez les animaux carnivores, la cholestérine offerte passe sans altération dans les excréments, tandis que chez les animaux, qui se nourrissent de plantes, la cholestérine se transforme dans les intestins, et peut être retrouvée dans les rebuts, sous la forme de quelques dérivés cholestériniques très voisins, comme la coprostérine et la hippocoprostérine, qui ne sont probablement pas autre chose, que des produits hydrogénés de la cholestérine elle-même. Ces corps et leurs éthers-sels ne montreraient pas de phases liquides anisotropes.

¹⁾ K. HÜRTHLE, Zeits. f. physiol. Chemie, **21**, 331 (1895).

²⁾ ST. BONDZYSKI et V. HUMNICKI, Z. f. physiol. Chem. **22**, 396 (1896).

§ 4. Les dérivés mentionnés de la cholestérine montrent pour la plupart plusieurs phases liquides, qui sont en équilibre stable par rapport à la masse fondue isotrope. Comme je l'ai dit déjà dans mon mémoire précédent, on a pu jusqu'aujourd'hui ne constater que deux phases liquides stables (LEHMANN) pour quelques-uns des éthers-sels déjà décrits par l'auteur. M. LEHMANN avait tout d'abord jugé stables les trois phases liquides du caprate; plus tard il a pu constater cependant, que l'une d'elles est en équilibre instable par rapport à la phase liquide isotrope. Dans les cas suivants au contraire, nous rencontrerons des corps homogènes, qui possèdent en réalité trois phases liquides, tout à fait stables, dont la dernière est isotrope, tandis que les deux autres montrent la double réfraction, déjà connue par les nombreuses expériences de M. LEHMANN.

Avant de donner les détails de ces recherches, je fais remarquer, qu'il est nécessaire d'étudier ces corps de deux manières assez différentes, tant dans leur méthode, que dans les résultats, qu'on peut obtenir souvent, en travaillant selon l'une des deux.

Les méthodes, dont je parle ici, sont la méthode microphysique et la méthode thermométrique. Quoiqu'elles servent souvent au même but, cependant elles donnent dans plusieurs cas des résultats qui ne sont pas tout à fait concordants les uns avec les autres.

La méthode thermométrique est indubitablement la meilleure, quand il s'agit d'étudier exactement les transitions des phases l'une dans l'autre de la manière quantitative; ici, le microscope ne peut que donner des résultats peu exacts. C'est parce qu'on peut faire varier les températures du corps d'une façon extrêmement lente, que la méthode thermométrique nous donne une image très parfaite et très sûre des phénomènes de transition des phases.

La méthode microphysique d'ailleurs, nous fait en outre connaître, au moyen du microscope, les détails intimes des transitions mentionnées parce qu'elle permet d'étudier les

phénomènes optiques, qui les accompagnent et les variations des espèces de molécules en transformation. Tout ce qu'on ne voit que d'une façon assez approximative dans les tubes de l'appareil thermométrique, on l'observe ici dans ses plus minutieuses oscillations, et c'est ainsi qu'on réussit souvent à prouver la vraie structure des phases changeantes.

C'est pour cela que j'ai employé les deux modes d'examiner les corps étudiés ici, et je puis confirmer, qu'en négligeant l'une ou l'autre il m'aurait été impossible de constater tous les détails remarquables des transitions observées.

§ 5. Conduite thermométrique des éthers-sels de la cholestérine.

Pour observer, j'ai employé dans ce cas un bain d'huile, dans lequel se trouvait un thermomètre assez exact pour régler la température du bain extérieur. Le tube, qui contenait toujours assez du corps fondu, pour que la masse entoure tout à fait le réservoir du thermomètre centigrade vérifié, était lui-même enfermé dans un tube de verre plus large, laissant ainsi un bain d'air entre la masse fondue et l'huile chauffée. Si on éliminait ce bain d'air, il ne serait pas possible de régler la température et ses variations assez exactement, pour voir tous les détails thermiques des transitions.

1. L'heptylate se comporte de la manière suivante: Comme il y a ici seulement des phases liquides anisotropes, quand on refroidit la masse fondue très brusquement au-dessous du point de solidification, le dérivé possède toute les allures déjà décrites pour le caprylate de la cholestérine. La phase liquide isotrope se solidifie brusquement à une température de 110.5° C. Le point de transition pour la phase anisotrope labile n'est qu'un peu plus bas. La substance n'a plus de propriétés remarquables.

2. Le nonylate fondu possède à une température de 90° C. encore la consistance de la glycérine; la phase liquide est parfaitement claire et isotrope. En refroidissant,

on observe alors à 89.°5 C. une phase liquide anisotrope *B*, de couleur grisâtre; elle est stable par rapport à la phase liquide isotrope. Cette phase *B* devient de plus en plus sirupeuse, jusqu'à ce qu'elle se transforme à 72°.8 C. en une seconde phase liquide anisotrope *A*, qui a une double réfraction plus considérable. Cette transition est accompagnée constamment de phénomènes optiques superbes, surtout d'un éclat brillant de couleurs variées. Les trois phases liquides mentionnées sont stables par rapport de l'une à l'autre, dans les limites de température, qui sont spécifiques pour chacune d'elles. La phase liquide *A* devient alors, en baissant la température, de plus en plus épaisse, et se transforme enfin en une masse cornée diaphane sans qu'on puisse observer la moindre formation de cristaux. Après nombre d'heures, la masse est souvent encore dans cette condition. Alors il est absolument impossible de déterminer une température de fusion, pas plus que de solidification. La cause de ce phénomène est née de la propriété, propre à cette substance, de se laisser refroidir très loin au-dessous de son point de solidification. Comme l'examen microscopique a permis de le constater, ce n'est qu'après nombre d'heures que se produisent dans cette masse cornée, après une sorte de différenciation au moyen d'une gerçure, de nombreuses sphérolithes radiolées, envahissant d'une manière extrêmement lente toute la masse, qui enfin obtient ainsi un aspect blanc opaque. Les vitesses, avec lesquelles se meuvent les bords des sphérolithes, ne sont souvent pas plus grandes qu'environ 0.000035 à 0.000070 m.m. par seconde!

3. Le laurate de la cholestérine montre les phénomènes suivants: La substance fondue isotrope *L* possède encore à 100° C. la consistance visqueuse de la glycérine, tandis qu'elle augmente en refroidissant toujours plus en viscosité. A une température de 87°.8 C. ($=t_3$), on observe subitement une opalescence violette et verte, qui commence à la surface pour envahir bientôt toute la phase liquide. La masse encore translucide, semblable à la gélatine diluée,

a l'air d'une solution colloïdale coagulante, comme on l'observe p. e. dans l'acide silicique ou métastannique. L'opalescence est du même aspect que celle qu'on peut observer souvent avant le moment, où une seule phase liquide se sépare en deux autres. En baissant de plus en plus la température, la viscosité diminue rapidement, tandis que les couleurs d'opalescence disparaissent; la phase liquide devient de plus en plus opaque et a tout à fait l'aspect d'une émulsion à double réfraction. La viscosité est de même plus faible que celle de la phase liquide isotrope *L*. La phase liquide obtenue *A* se solidifie enfin à 82.°2 C. ($= t_1$), sous un dégagement de chaleur assez considérable; la phase solide sera discernée par *S*.

Quand on réchauffe au contraire la phase *S*, les transitions se manifestent d'une tout autre manière. La substance solide devient un peu molle, et se transforme enfin en une masse biréfringente épaisse et liquide, qui est identique à la phase anisotrope mentionnée ci-dessus *A*. Si maintenant on augmente la température alors la viscosité de la masse devient de plus en plus faible, et montre un minimum à environ 86° C. On n'observe rien d'une opalescence, comme en cas de refroidissement. Il est possible alors d'augmenter la température jusqu'à 90° C., sans que la phase liquide devienne translucide et isotrope. De plus, il semble souvent, qu'on voit se mouvoir dans le liquide des particules solides très petites. Enfin à une température de 90.°6 C. ($= t_2$), tout se transforme en une masse liquide isotrope et claire. L'examen microscopique a prouvé, qu'avant qu'on arrive à la phase *L*, on passe entre *A* et *L* par une deuxième phase liquide anisotrope et stable *B*, et qu'on peut réussir à conserver souvent quelques cristaux de *S* à côté du liquide *L*, quand le reste de *S* a parcouru déjà les phases *A* et *B*.

Ici on peut alors constater, qu'une substance *S* peut être chauffée au-dessus de son point de fusion, sans qu'elle se transforme en masse fondue.

Mais il faut remarquer, que la suite des températures de

transition est tout à fait incompatible avec tout ce qu'on devrait attendre dans des cas pareils suivant les théories dominantes, à moins qu'on ne veuille supposer, que la phase

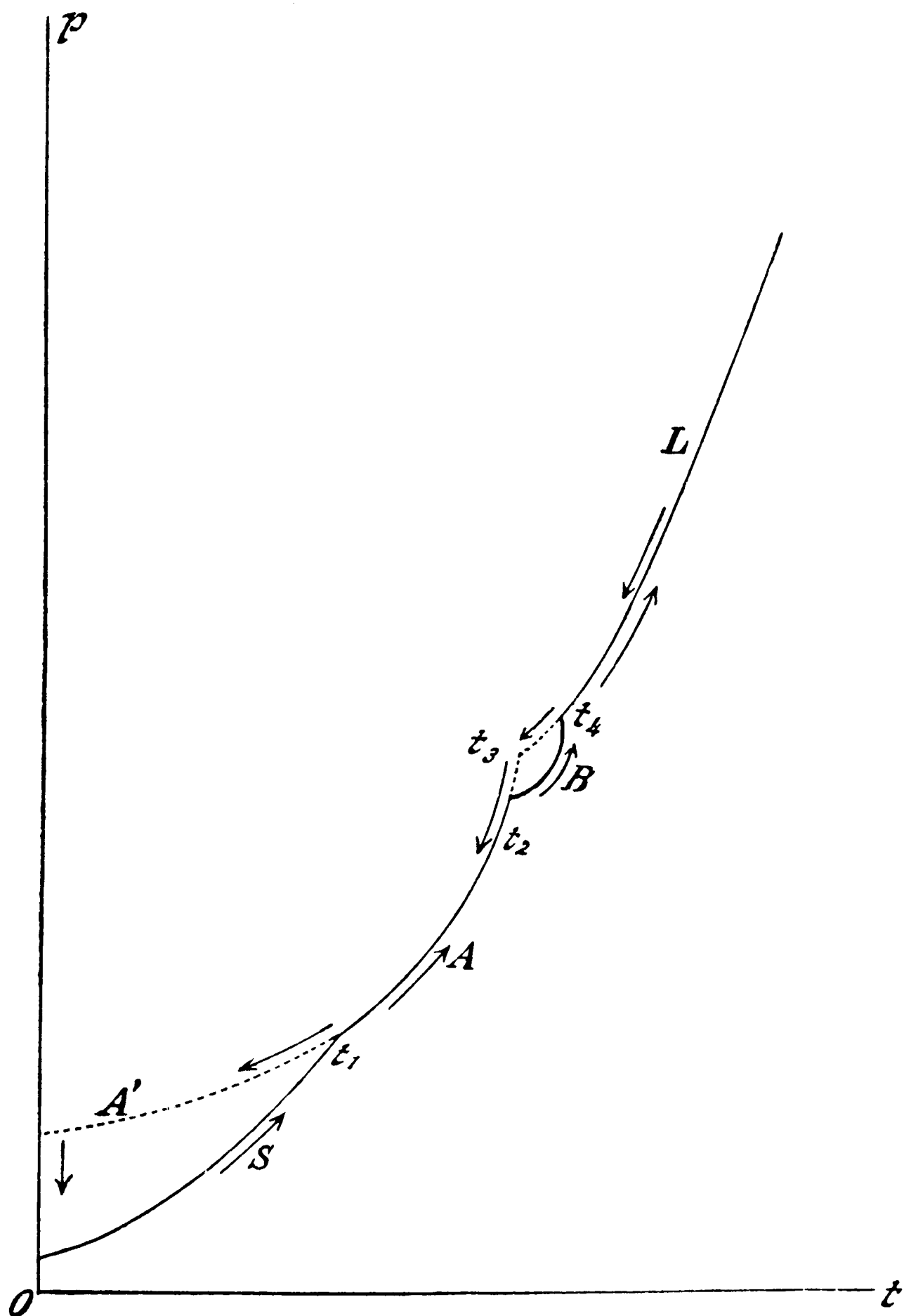


Fig. 1.

S se transforme en fondant, en des molécules tautomères, ou qu'elle se dissocie partiellement en des molécules plus simples. Moi-même, je suis d'opinion, que des phénomènes

de ralentissement jouent ici un rôle important; la possibilité de refroidir la phase *A* si loin au dessous du point t_1 , comme je l'ai observé souvent, prouve assez clairement l'existence de ces forces retardatrices.

La conduite différente du laurate en chauffant la phase *S*, ou en refroidissant la phase *L*, se manifeste d'une manière assez claire, pour enlever tout doute quant à l'irréversibilité constante de ces phénomènes. (Fig. 1). Je reviendrai sur ce sujet en énonçant les résultats de l'examen microscopique de ces substances.

4. Le myristate à 85° C. possède encore l'aspect d'un liquide épais comme l'huile de paraffine. En refroidissant, la viscosité augmente, et l'on observe alors à 82.6° C. la transition de la phase liquide isotrope en une phase anisotrope *A*, qui possède une double réfraction considérable et l'aspect d'une émulsion visqueuse. Cette transition est accompagnée d'une opalescence bleuâtre. La phase liquide *A* se transforme, à une température plus basse, en une masse cornée transparente, qui se comporte de la même manière que le nonylate. En chauffant la phase solide *S*, la substance ressemble au contraire plus au laurate, parce qu'elle peut se transformer ainsi, avant qu'elle arrive à la phase *L*, en un liquide anisotrope stable *B*, qui a la double réfraction plus faible que la phase *A*. La température de transition n'a pas de valeur bien déterminée; je la suppose à environ 80° C.

5. Le palmitate de la cholestérine fond à 80° C. en une phase liquide isotrope et claire, nommée *L*. Elle a la consistance d'un sirop de sucre. En refroidissant, la phase isotrope se transforme en une masse gélatineuse *A*, à peu près à 80° C., en montrant une opalescence verte, et possédant la double réfraction et un aspect assez translucide encore. La viscosité de cette phase diminue alors très rapidement en baissant la température; en même temps elle prend de plus en plus l'aspect d'une émulsion biréfringente. Elle se solidifie brusquement à 77.2° C., en dégageant une quantité de chaleur très mesurable. Quand on commence

au contraire à fondre la phase solide *S*, alors dans ce cas aussi on peut parcourir une deuxième phase liquide anisotrope *B*, stable par rapport à la phase *L*. La température non mesurable, à laquelle cette transition a lieu, est estimée à environ 78° C.

6. Le stéarate ne montre pas de phases liquides anisotropes, au moins dans la condition d'équilibre stable par rapport à la masse fondue isotrope *L*. Celle-ci se solidifie à 81° C. brusquement en des cristaux *S* bien formés. En refroidissant la masse fondue très rapidement, on peut observer une phase liquide anisotrope labile, qui se transforme presque aussitôt dans les aiguilles ou les paillettes de la phase *S*. M. LEHMANN m'a écrit qu'il a réussi à réaliser aussi dans ce cas une deuxième phase liquide anisotrope; mais celle-ci est, tout comme l'autre, en équilibre instable par rapport à la phase solide.

Le dernier terme de cette série montre alors des traits analogues à ceux, que nous avons constatés chez les premiers représentants. Il est bien possible, qu'en augmentant le nombre d'atomes de carbone du radical de l'acide gras introduit, les phénomènes cités cessent de se manifester parce que la fonction de l'acide gras parviendra à dominer celle de la cholestérine elle-même à un degré tel, que les propriétés propres aux dérivés cholestériniques finiront par s'effacer tout à fait.

§ 6. Conduite microphysique de ces dérivés.

Quand on fond un peu de laurate de cholestérine pur sur un porte-objet, on obtient une goutte isotrope claire qui, en la refroidissant manifeste les phénomènes décrits ci-dessous.

En premier lieu on voit apparaître une phase liquide très épaisse, possédant la double réfraction intense, et brillant avec beaucoup de couleurs variées. Elle consiste en un amas de gouttes sphéroïdales grandes et biréfringentes, qui montrent toutes la croix noire des sphérolithes et qui, en les réchauffant et refroidissant tour à tour, confluent en une masse sirupeuse, possédant des couleurs d'interférence inten-

ses. Cette phase liquide dont la viscosité augmente graduellement, quand la température est abaissée, est celle, que j'ai désignée déjà par *A*. Quand on refroidit la masse, une structure montrant de petits grains, semble toujours exister, même quand aucun mouvement ne peut plus être constaté. Autour de cette masse grenue, une marge isotrope reste visible. Cette substance isotrope n'est cependant pas autre que la phase *A*. Elle semble isotrope, parce que les individus biréfringents uniaxes de la phase liquide sont orientés ici de telle manière que leurs axes optiques sont tous parallèles entre eux, et normaux au plan du porte-objet. Quand on remue cette masse „pseudo-isotrope”, — comme dit M. LEHMANN, — avec un fil de platine très fin, ou quand on couvre la masse à l'aide d'une mince petite plaque de verre, et qu'on presse celle-ci avec un pinceau, on peut observer des bandes luisantes par double réfraction, parce qu'on prohibe ainsi l'orientation parallèle des individus.

Les autres éthers-sels de la cholestérine manifestent de la même manière ce phénomène de „pseudo-isotropie” par l'homoeotropie des individus. Cette marge isotrope cristallise plus tard, aussi bien que la masse grenue centrale, et forme la même phase solide sphérolithique *S*. Entre les sphérolithes, qui se forment ainsi, on voit partout des courants de la masse pseudo-isotrope de la marge.

Quand on a laissé se solidifier toute la masse, et quand on la réchauffe alors très lentement, on la voit se transformer bientôt en phase liquide anisotrope visqueuse *A*, qui peut être reconnue aux couleurs d'interférence et aux courants lents. Après on observe subitement la transformation brusque en une seconde phase liquide anisotrope *B*, qui est de couleur grisâtre, et dont les individus sphéroïdaux sont beaucoup plus petits quoique souvent orientés par rapport aux précédents. Celle-ci se transforme bientôt en masse liquide isotrope *L*, qui est bien différente de la phase pseudo-isotrope de la masse *A*. Quand on refroidit alors la phase *L*, on n'obtient pas du tout la phase *B*, mais directement la phase

A. Ce n'est qu'un éclat grisâtre passager, qui indique la présence de *B* peut-être pendant un moment infiniment court; cependant elle n'est pas réalisable cette fois. En abaissant la température, on obtient alors la phase solide *S*, souvent en paillettes auprès des sphérolithes.

Si *S* n'est pas cristallisé encore tout à fait, et si on le réchauffe alors très lentement, la cristallisation déjà commencée ne cesse pas, mais les sphérolithes déjà formées s'accroissent au contraire avec une vitesse qui augmente énormément. Les cristaux de *S* poussent en avant de leurs faces limitantes la phase liquide *A* en courants intensifs. En augmentant la température avec précaution, on peut réussir souvent à ce qu'une partie des cristaux *S* passe par les phases *A* et *B*, tandis qu'une autre partie reste solide, même quand on a déjà obtenu la phase isotrope *L*. Alors on a réalisé le phénomène, que la phase solide est chauffée à quelques degrés au-dessus de sa température de transition, sans qu'elle soit transformée en masse fondue isotrope *L*.

Ces expériences prouvent que le laurate possède trois phases liquides stables, et en même temps, que la phase *B* n'est réalisable qu'en chauffant la phase solide *S*, tandis qu'elle ne se forme pas, quand on refroidit la phase liquide isotrope *L*.

Dans la figure 1 j'ai représenté ces faits par un diagramme schématique en *p* et *t*; les flèches donnent la direction des variations de la température. La phase *A* peut être refroidie très longtemps au-dessous de la température t_1 ; même à 15° C. on peut la conserver telle qu'elle est pendant beaucoup de temps. Cependant elle reste alors toujours un liquide très visqueux.

Le point de transition t_2 correspond à l'opalescence observée en refroidissant la phase *L*. Cette opalescence a donc lieu au moment, où la phase stable *B* est remplacée par la phase *A*, qui n'est pas encore stable alors. Ce fait sera peut-être plus tard d'importance pour éclaircir le phénomène analogue chez les phases liquides, qui se séparent en deux

phases de la même sorte, et pour la signification des phénomènes observés, quand une solution colloïdale se solidifie. La transition de la température t_3 a en réalité tout à fait l'aspect des phénomènes cités. Le point t_3 est situé près de 87.8°C ., tandis que la température t_5 , jusqu'à laquelle on peut chauffer S , sans qu'il commence à fondre, est située près de 90.6°C . La température de solidification t_1 est d'environ 82.2°C .

Aussi dans le cas précédent, la transition en cristaux S ne peut pas être vérifiée comme ayant lieu continuellement. La vitesse, avec laquelle les transformations spéciales se manifestent, ferait conclure plutôt, que celles-ci auraient lieu discontinuellement. Cependant les transitions observées selon la méthode thermique ont tout à fait l'air d'être continues, peut-être parce que les effets caloriques sont très faibles dans chaque cas spécial. Les limites de température dont il s'agit, ne sont pas déterminables très exactement selon la méthode thermique, — un fait, qu'on retrouve chez tous les corps étudiés ici.

§ 7. Le nonylate fondu et formant une masse isotrope L montre, après refroidissement de cette phase liquide, en premier lieu une phase liquide anisotrope grisâtre B , qui se transforme à une température plus basse en une deuxième phase stable A . Cette dernière est plus biréfringente que B ; elle a une couleur blanc-jaunâtre, et montre souvent des nuances d'interférence intensives. La phase A est, comme dans le cas précédent, entourée d'une marge pseudo-isotrope. En abaissant la température, la phase A obtient une viscosité de plus en plus grande; cependant elle conserve une structure grenue et est sans aucun doute vraiment liquide. Dans cet état elle peut rester pendant bien des heures; alors on aperçoit des sphérolithes très petites, formées d'aiguilles très fines, groupées selon les rayons de la sphère. La vitesse de cristallisation est extrêmement minime. Dans ce cas, on peut aussi observer que cette vitesse augmente considérablement, en chauffant la masse partiellement cristallisée.

Quand on chauffe trop longtemps, les sphérolithes déjà formées fondent et forment un liquide anisotrope *A*; cependant les contours des sphérolithes sont conservés, et elles montrent encore la croix noire des sphérolithes solides, quoiqu'elles soient déjà essentiellement liquides. L'aggrégation de ces cristaux sphérolithiques fluants ressemble beaucoup dans la lumière polarisée à une mosaïque multicolore.

En augmentant la température, les sphères liquides confluent en courants blanc-jaunâtre de la phase *A*, qui plus tard se transforme brusquement en *B*. Celle-ci donne naissance à une température plus élevée à la phase liquide isotrope *L*. Toutes ces transitions sont tout à fait réversibles; cependant la phase *A* peut être refroidie à un degré tel qu'on ne peut déterminer ni la température de solidification, ni celle de fusion. La solidification, surtout dans les masses liquides plus grandes, a lieu de la même manière que dans le cas du laurate. Il semble alors, que cette transition soit continue, mais on ne peut prouver cette hypothèse par voie expérimentale. Je fais remarquer qu'aussi dans ce cas décrit, les conditions métastables de la phase *A* sont éliminées par la formation des aggrégations sphéroïdales.

§ 8. Le palmitate se comporte d'une manière tout à fait analogue. Ici on a de la même façon trois phases liquides stables, dont deux sont anisotropes. Les limites de température, entre lesquelles chacune des phases est réalisable, ne sont que très peu éloignées l'une de l'autre. La cristallisation a lieu avec une vitesse considérable; les cristaux sont des aiguilles aplaties, mais en solidifiant la masse isotrope *L*, on obtient des sphérolithes radiales.

En chauffant les sphérolithes on obtient, aussi dans ce cas, une orientation précise des sphères liquides par rapport aux contours des sphérolithes solides disparues.

§ 9. Le stéarate ne possède que des phases anisotropes liquides instables par rapport à la phase isotrope, comme M. LEHMANN me l'a écrit. La masse fondue *L* se solidifie, d'après mes expériences, d'une manière brusque en petites aiguilles

incolores, groupées en rosettes. La cristallisation est accompagnée de mouvements rotatoires à la surface du liquide *L*.

§ 10. Le myristate de la cholestérine se comporte en général, comme je l'ai décrit pour le laurate: la phase liquide anisotrope stable *B* n'est réalisable, qu'en chauffant la substance solide. Ce qui est surtout remarquable c'est la formation des individus liquides anisotropes sphéroïdaux de la phase *A*, et la superbe marge colorée, qui s'avance, quand la phase *A* se forme du liquide *L*. Cette phase *A* montre de plus le phénomène de la pseudo-isotropie d'une manière assez belle. Cependant il y a ici une différence importante avec le laurate, parce que la phase *A* se transforme en *S* avec une vitesse, bien moindre que l'éther-sel mentionné.

Le myristate ressemble dans ces détails plus au nonylate. On voit les gouttes biréfringentes de *A* se diriger souvent selon des lignes courbes, qui prennent naissance dans quelques centres. Plus tard ces séries de sphères liquides sont transformées dans les rayons de la sphérolithe naissante.

§ 11. L' α -phytostérine de la graisse de Calabar est le produit principal de la phytostérine naturelle extraite, et en présente environ 90 % du poids. Ainsi presque toutes les propriétés, mentionnées dans mon travail antérieur, comme appartenant à la phytostérine de Calabar, restent propres pour l' α -phytostérine pure, qui a été identifiée à son tour avec la sitostérine du froment, etc., et qui est probablement la phytostérine la plus commune de la nature, et un ingrédient constant de presque toutes les huiles végétales.

C'est ainsi que la réaction microchimique, énoncée dans le mémoire cité¹⁾, reste tout à fait valable pour l' α -phytostérine, et même elle se manifeste avec le corps pur encore plus belle que d'abord. Les sphérolithes

¹⁾ Voir ma communication à l'Acad. d. Sciences d'Amst. (Nov.) 1906.

acquises, surtout quand elles sont très petites, montrent souvent les plus brillantes couleurs, et une croix colorée qui d'abord n'est noire qu'au centre de la figure.

Ces sphérolithes colorées, se touchant, ressemblent souvent à un tapis multicolore. L'addition d'un peu de cholestérine conserve la forme sphéroïdale des cristaux; les couleurs cependant sont alors beaucoup plus faibles.

Le point de fusion 136° C., n'est qu'un peu plus bas que celui de la phytostérine naturelle, à s. 137° C. Non seulement, le point de fusion de l' α -phytostérine monte par l'addition de cholestérine, mais il monta également par l'addition d'un peu de la β -phytostérine de Calabar, qui fond elle-même à l'état pur à 170° C. Ce n'est donc pas seulement la cholestérine, qui forme une série continue de cristaux-mixtes avec l' α -phytostérine, malgré la différence de symétrie ¹⁾ cristallographique des deux substances, mais aussi ce fait se présente entre l' α - et la β -phytostérine de Calabar. Dans ce dernier cas au contraire, l'examen microscopique ne peut pas constater de différence de symétrie cristallonomique entre les deux phytostérines. Elles se ressemblent à un tel degré, qu'il est impossible de les discerner l'une de l'autre par la méthode optique. Par conséquent on ne réussit pas à séparer les deux phytostérines, en recristallisant le produit naturel de Calabar, pas plus qu'on ne peut discerner dans le mélange les deux composants l'un auprès de l'autre.

M. WINDAUS les a séparé alors en bromurant le mélange naturel acétylé, dissout dans de l'éther, avec du brome dissout dans de l'acide acétique glacial. Comme l' α -phytostérine ne possède qu'une seule liaison double dans sa molécule, tandis que le dérivé β en possède deux, les deux corps acétylés sont transformés ainsi en acétates de phytostérines bromurées, contenant l'un deux et l'autre quatre

¹⁾ Correction à la page 336 de mon mémoire: 4^{ième} ligne en descendant, lisez: à la cholestérine employée.

atomes de brome. Le β -tétrabromoacétate de la phytostérine ¹⁾ est beaucoup moins soluble que le dérivé dibromé de l' α -phytostérine: on les sépare alors facilement, et en faisant bouillir les deux substances obtenues pendant quatre heures avec du zinc pulvérisé et avec de l'acide acétique au réfrigérant ascendant, on obtient les deux acétates purs de l' α - et de la β -phytostérine, d'où, après le chauffage avec de l'alcali caustique, sont régénérées les phytostérines elles-mêmes. Alors on les purifie par recristallisations répétées avec un mélange d'alcool absolu et d'éther. ²⁾

§ 12. J'ai obtenu les éthers-sels des deux alcools de la même manière qu'antérieurement en employant le produit naturel de la graisse de Calabar. Les trois premiers représentants de chaque série ont été obtenus déjà par M. WINDAUS.

Les petites différences des points de fusion observées, ne résultent que de la méthode d'observation: M. WINDAUS a employé dans ses recherches des tubes capillaires, tandis que moi même j'ai fait usage de tubes plus larges, de sorte que la substance fondue entourait tout le réservoir du thermomètre. L'envoi d'un peu d'acétate pur de l' α -phytostérine, préparé par M. WINDAUS, a prouvé qu'en effet la cause n'est autre. Du reste, les différences ne sont qu'insignifiantes.

Les éthers-sels de la β -phytostérine, tout comme l'alcool lui-même, forment des cristaux beaucoup mieux développés que ceux de l' α -phytostérine. Les derniers se présentent toujours sous la forme de paillettes luisantes et très minces, qui se courbent facilement sous l'influence d'une pression faible. L'isobutyrate cristallise au contraire en aiguilles longues et fines, tandis que l'isovalérate, et mieux encore le valérate normal, forment des cristaux minces

¹⁾ La recherche crystallographique de ce corp sera publié plus tard dans le Zeits. f. Kristall.

²⁾ D'après une communication privée de M. WINDAUS. L'examen des éthers-sels de la phytostérine naturelle décrite m'a prouvé de cette façon, qu'ils contenaient encore vraiment des dérivés de la β -phytostérine.

aplatis translucides, qui peuvent être discernés très facilement au moyen de la loupe.

§ 13. La description des phénomènes observés chez les dérivés des deux séries étant très longue, je décrirai en premier lieu la conduite des deux acétates α et β par

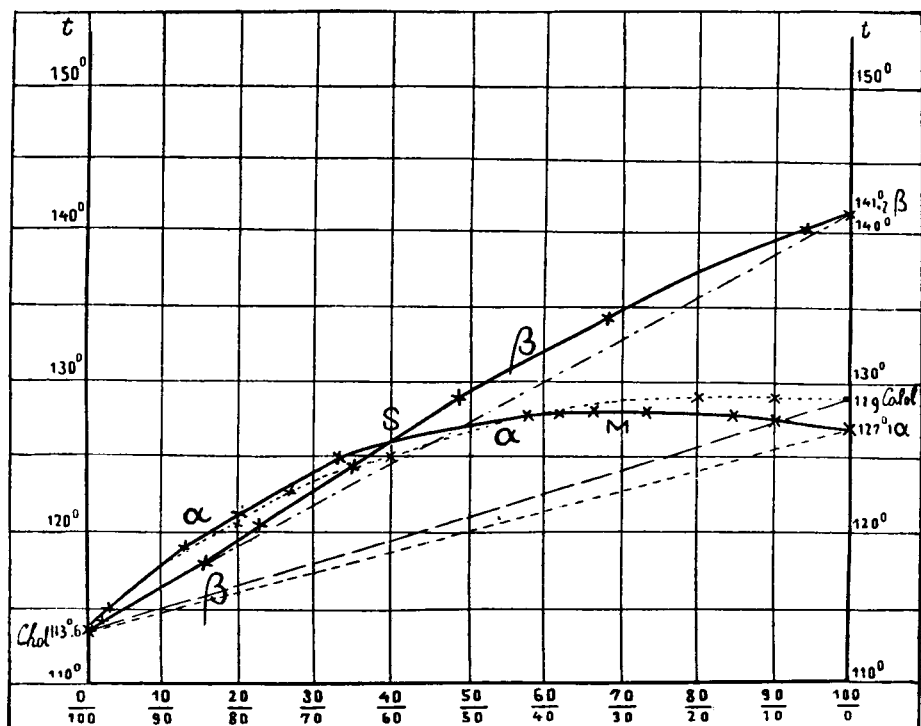


Fig. 2.

Courbes de fusion des mélanges de l'acétate de la cholestérine et des acétates des deux phytostérines.

rapport à l'acétate de cholestérine. J'ai énoncé plus tôt, que la courbe de fusion binaire des acétates de la cholestérine et des phytostérines végétales, ne peut servir à trouver les falsifications du beurre avec de l'huile végétale d'une manière quantitative, quand la falsification surpasse 40 % à 60 % de l'acétate de phytostérine.

Cependant la courbe de fusion trouvée est en réalité la courbe d'un mélange ternaire.

C'est pour cela que j'ai déterminé de nouveau les deux courbes de fusion binaires des acétates α et β avec l'acétate de la cholestérine. La figure 2 les présente toutes les deux, et j'ai reproduit aussi une fois celle de la phytostérine naturelle dans la même figure. On peut conclure des dates mentionnées ci-dessous, qu'en réalité la courbe binaire de l' α -dérivé ne diffère que peu de celle du produit naturel:

100 % Acét. de cholest. +		0 % Acét. d' α -phytost. fondent à		113.°6 C.
96 %	"	+ 4 %	"	115°
86.4 %	"	+ 13.6 %	"	119.°1
79.5 %	"	+ 20.5 %	"	121.°3
66.6 %	"	+ 33.4 %	"	125°
50 %	"	+ 50 %	"	127.°1
38.3 %	"	+ 61.7 %	"	128.°2
33.3 %	"	+ 66.7 %	"	128.°3
26.4 %	"	+ 73.6 %	"	128.°3
15.5 %	"	+ 84.5 %	"	128.°2
10.1 %	"	+ 89.9 %	"	128.°1
0 %	"	+ 100 %	"	127.°1

Cependant il résulte de ces nombres, sans aucun doute, et j'ai vérifié ce fait par des expériences répétées, que la courbe de fusion binaire des acétates de la cholestérine et de l' α -phytostérine, possède un maximum absolu très étendu.

Ce fait est important, car il prouve, que la détermination des falsifications par le point de fusion selon M. Bömer est douteuse, chaque fois, que la falsification surpasse environ 50 % de phytostérine, parce qu'il y a dans ces cas toujours deux mélanges, correspondant à la température observée. On peut conclure alors, que la détermination quantitative ne peut avoir lieu que de 0 % à 50 % du dérivé de l' α -phytostérine. Je remarque ici, que le fait d'un maximum observé (128.°3 C.) est relativement rare chez les courbes binaires, et qu'il peut

être expliqué au point de vue thermodynamique, en supposant que les corps employés ont à l'état solide des poids moléculaires multiples. ¹⁾

§ 14. La courbe de fusion de l'acétate de la cholestérine avec celui de la β -phytostérine au contraire monte continuellement sans qu'il y ait ici un maximum absolu. Cidessous sont donnés les chiffres obtenus :

100	%	Acét. de cholest.	+	0	%	Acet. de γ -phytost.	fondant à	113.°6 C.
96	%	"	+	4	%	"	"	114.°2
85.8	%	"	+	14.2	%	"	"	118.°
77.2	%	"	+	22.8	%	"	"	120.°5
65.1	%	"	+	34.9	%	"	"	124.°4
51.25	%	"	+	48.75	%	"	"	128.°7
31.4	%	"	+	68.6	%	"	"	134.°4
6	%	"	+	94	%	"	"	140°
0	%	"	+	100	%	"	"	141.°2

Comme les effets caloriques de la solidification sont très faibles, j'ai observé ici les températures, auxquelles disparaît la particule solide aperçue en dernier lieu.

J'attire l'attention sur ce fait qu'un mélange de 60 % d'acétate de cholestérine avec 40 % d'acétate d' α -, ou de β -phytostérine ont dans les deux cas, le même point de fusion: 126° C. Cependant le mélange des trois substances, comme on l'a entre les mains en employant le produit extrait directement de la graisse de Calabar, montre un point de fusion plus bas = 125° C; ce fait est en pleine concordance avec la théorie thermodynamique de ces phénomènes ²⁾.

§ 15. Les formiates, acétates et peut-être aussi les propionates des deux phytostérines ne montrent pas les phénomènes des phases liquides anisotropes.

¹⁾ Voir: JAEGER, Thèse, Leyde 1903. Le calcul thermodynamique est de M. VAN LAAR.

²⁾ Il n'est pas possible de prouver la présence de la cholestérine à côté des phytostérines au moyen des réactions remarquables, qu'a énoncées M. RAKUSIN, dans la Chem. Zeitung. (1906). N°. 85. M. N. SCHOORL et moi-même nous avons pu constater, que l'acide trichloracétique par exemple donne avec les trois alcools la même coloration,

Les points de solidification observés sont:

	α -Phytost.	β -Phytost.
Formiate:	102°.5 C.	125°.1 C.
Acétate:	127°.1 C.	141°.2 C.
Propionate:	107°. C.	123°. C.

Quand on détermine la température, à laquelle on voit la dernière particule solide se dissoudre dans la masse fondue, on trouve des valeurs un peu plus élevées, p. e., pour l'acétate: 128° C., pour le propionate: 108° C., etc. M. WINDAUS trouve: pour l'acétate 128°—129° C., pour le propionate 108°—109° C., etc.

Le formiate et l'acétate α fondus cristallisent sous forme de sphérolithes, comme l' α -phytostérine elle-même. Le propionate- α fondu et refroidi très vite dans l'eau froide, montre des couleurs brillantes, surtout quand la masse fondue se répand sur la paroi du tube en une couche très mince. Je croyais d'abord qu'il s'agissait ici de phases liquides anisotropes, qui sont en équilibre instable par rapport à la phase isotrope. Cependant l'examen microscopique prouva, qu'ici il n'y a pas du tout de phases liquides anisotropes, ou peut-être une seule, instable et de très courte durée, un moment avant la solidification du corps. De plus, les couleurs intenses restent dans la masse solidifiée pendant un temps indéterminé, et avec un tel éclat, qu'on ne doute pas, qu'il y ait ici un dérivé de la cholestérine-même.

J'ai pu découvrir la cause de ce phénomène extraordinaire en observant la paroi du tube aux endroits, où se présentaient les couleurs, et par la comparaison avec la masse fondue et solidifiée sur un porte-objet. Celle-ci montre en général un mode de cristallisation assez rare, qui est

c'est à dire un rouge-foncé. La seule différence se présente au commencement de la réaction: les phytostérines sont atteintes beaucoup plus lentement, tandis qu'au commencement elles montrent une teinte plus bleuâtre que la cholestérine. La couleur finale au contraire est dans les trois cas parfaitement identique.

reproduit dans la figure 3, et qui peut être le mieux comparé à la structure de quelques malachites de l'Ural, et à celle, que montrent beaucoup d'agates. La couleur ordinaire de l'ensemble à la lumière polarisée est d'un gris-faible; ce ne sont que les grandes sphérolithes qui montrent de temps en temps une croix noire peu foncée. Aux endroits du tube au contraire, où les couleurs mentionnées sont les plus intenses, les sphérolithes sont réduites aux proportions les plus petites, à cause du refroidissement subit au moyen de l'eau froide;



Fig. 3.

ces sphérolithes, mesurant de 0.5 jusqu'à 1.0 microns, se touchent. Chaque cellule, — car l'ensemble est parfaitement comparable à une structure organisée de petites cellules, — a le centre luisant par un ou deux points blancs, tandis qu'elle-même brille de couleurs diverses, partagées par une croix colorée rouge et violette. Ces sphérolithes possèdent un pouvoir rotatoire intense, qu'on peut observer en tournant le nicol, et en remarquant les variations de couleur de la croix au centre. Les sphérolithes sont lévogyres. Tout l'assemblage est analogue à l'image d'un caléidoscope, qui change de couleur et de configuration, en tournant le système des parties constituantes. Et c'est cet assemblage de très petites sphérolithes lévogyres, qui imite les phénomènes superbes, observés jusqu'ici seulement chez les dérivés des acides gras de la cholestérine, et chez les éthers-sels de ce corps avec l'acide cinnamique et l'acide oléique.

On pourrait en conclure qu'en réalité, les phénomènes des couleurs brillantes, appartenant aux dérivés fondus de la cholestérine, n'ont pour cause que la différenciation de la phase liquide en un amas de petites sphères liquides à double réfraction. Il en serait donc de même pour les phénomènes observés quand une solution colloïdale se solidifie,

On pourrait en conclure qu'en réalité, les phénomènes des couleurs brillantes, appartenant aux dérivés fondus de la cholestérine, n'ont pour cause que la différenciation de la phase liquide en un amas de petites sphères liquides à double réfraction. Il en serait donc de même pour les phénomènes observés quand une solution colloïdale se solidifie,

ou quand une phase liquide se sépare en deux autres. Le formiate et l'acétate montrent des sphérolithes beaucoup plus larges, et une coloration plus faible.

§ 16. Dès le butyrate normal, les éthers-sels de l' α -phytostérine montrent le phénomène des phases liquides anisotropes dans des circonstances très favorables, et avec un aspect assez merveilleux. Comme dans le cas des éthers de la cholestérine, j'énoncerai en premier lieu la conduite

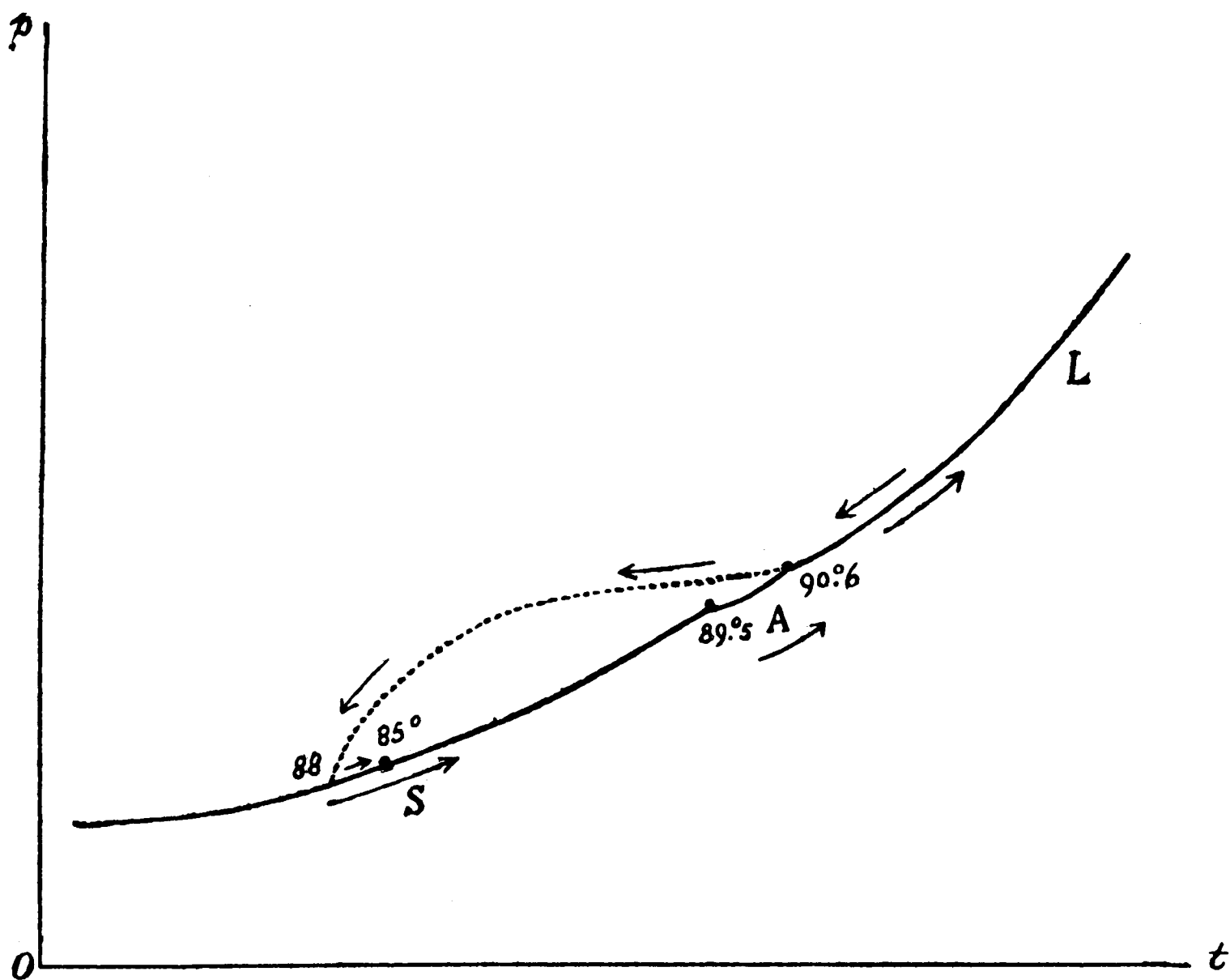


Fig. 4.

Diagramme schématique du butyrate de l' α -phytostérine.

de ces substances au point de vue thermique; ensuite je traiterai des phénomènes, observés au moyen du microscope de M. LEHMANN.

§ 17. Propriétés thermiques des éthers-sels de l' α -phytostérine.

1. Le butyrate normal de l' α -phytostérine fond, en faisant monter la température très lentement, à $89^{\circ}.5$ C., et se transforme à cette température en un liquide opaque

et biréfringent *A*, dont la viscosité est assez grande pour diminuer rapidement avec l'augmentation progressive de la température. A 90.°6 C. cette phase liquide se transforme en un liquide isotrope parfaitement clair *L*.

Cependant, en refroidissant cette phase liquide finale *L* très lentement, la viscosité du liquide augmente de plus en plus, sans que l'isotropie et la translucidité de la masse disparaissent. A une température de 80° C., la phase liquide anisotrope et très visqueuse se transforme subitement en petits cristaux *S* tandis que le dégagement considérable de chaleur fait monter le thermomètre jusqu'à 85° C. Dans toute la transformation de *L* en *S*, aucune phase liquide anisotrope ne s'est produite. En répétant cette double expérience, les résultats ont toujours été les mêmes; ce ne sont que de petites variations des températures limitantes, comme dans le cas des dérivés de la cholestérine, qui se manifestent dans les différents cas. En refroidissant la phase isotrope *L* très rapidement, on obtient une masse biréfringente, molle et très visqueuse, tandis qu'on observe une opalescence bleuâtre. Cette masse ne montre de traces de cristallisation qu'après un long temps.

2. L'isobutyrate de l' α -phytostérine fond de la même façon à 101.°4 C. et forme alors un liquide trouble et très visqueux *A*, qui prend en chauffant continuellement la consistance de l'huile de paraffine, pour se transformer en phase liquide isotrope *L* à 103.°2 C. environ.

Quand on refroidit au contraire ce liquide isotrope *L*, sa viscosité devient bien de plus en plus grande, mais la translucidité et l'isotropie de *L* se conservent entièrement. Alors la phase liquide anisotrope *A* apparaît à 80.°4 C.; quoiqu'elle soit identique à la phase *A*, mentionnée ci-dessus, la consistance est plus celle de la glycérine; à 73° C. cette consistance est semblable à celle du beurre mou, à 66° C. on ne peut mouvoir le thermomètre qu'à grand peine, tandis que la phase peut être tirée en fils visqueux et biréfringents. A 65° C. le thermomètre monte subitement jusqu'à 68.°8 C.,

et la masse se cristallise brusquement en aiguilles longues et fines *S*. En refroidissant la masse liquide isotrope très rapidement, on obtient une phase très visqueuse, biréfringente et opaque, sans qu'on observe de couleurs distinctes; cette masse molle ne cristallise qu'après bien des heures.

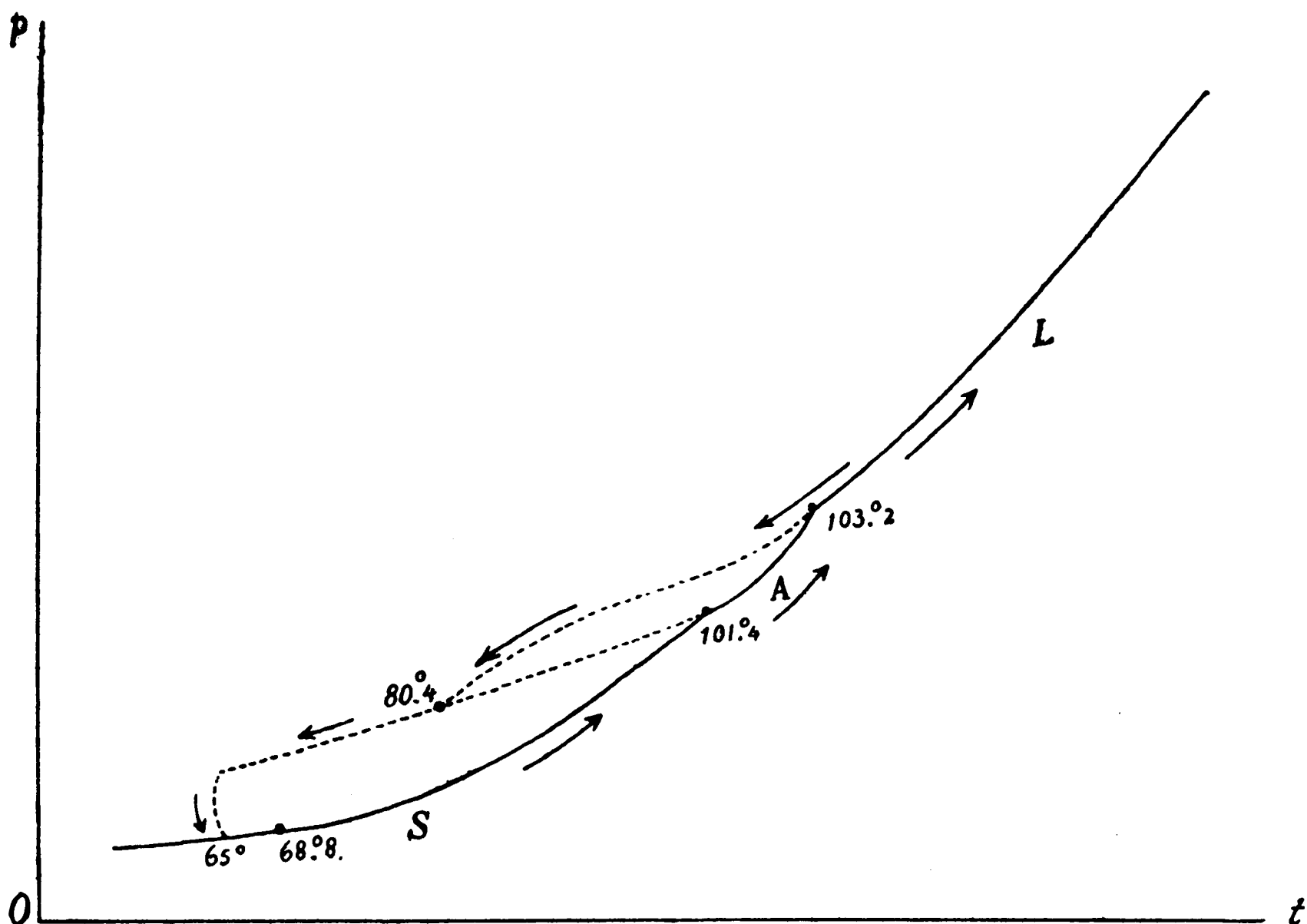


Fig. 5.

Diagramme schématique de l'isobutyrate de l' α -phytostérine.

3. Le valérate normal fond, en chauffant les cristaux *S*, mais pas à une température qu'on puisse déterminer assez correctement. Les cristaux *S* s'amollissent à environ 48° C.; à 54° C. la substance ressemble au beurre mou, à 80° C. elle est presque liquide et anisotrope, et à 85° C. elle est tout à fait transformée en liquide biréfringent.

Toutes ces transitions ont l'air d'être complètement continues. C'est à 97.°5 C., que la masse biréfringente devient claire et isotrope; alors elle a la viscosité de l'huile de paraffine.

En refroidissant au contraire la masse isotrope, la phase reste translucide jusqu'à 87.°3 C.; à cette température une phase liquide anisotrope apparaît, qui augmentant en viscosité pendant un abaissement de température prolongé, ne se solidifie pas à une température définie. A 80° elle ressemble au beurre mou, à 66° on ne peut presque plus la mouvoir et il est possible de la tirer en fils biréfringents visqueux. Quand on a atteint la température du laboratoire, elle ne se solidifie pas encore, et ce n'est qu'après vingt-quatre heures, qu'on peut constater la formation de cristaux solides. La substance alors n'a pas de point de fusion, ni de solidification.

4. L'isovalérate de l' α -phytostérine se comporte d'une façon tout à fait analogue au valérate. Aussi dans ce cas il n'y a pas de point de fusion ou de solidification déterminable. La masse s'amollit à 45° C. environ, et se transforme, en passant par l'état liquide anisotrope, à 81° C. en liquide isotrope et translucide. En refroidissant ce dernier il montre un commencement d'opacité à 78.°1 C.; le liquide anisotrope formé augmente toujours en viscosité, et ne se solidifie parfaitement au plus tôt qu'après vingt-quatre heures en cristaux solides.

5. Le caproate cristallise en aiguilles dures et luisantes incolores. En chauffant la phase solide *S* elle commence à s'amollir à 66° environ; cependant sa viscosité est encore si grande, qu'on ne peut pas la nommer liquide; à 73° C. elle est devenue tout à fait liquide et anisotrope, pour se transformer à 74° C. en liquide clair et isotrope *L*.

En refroidissant la phase *L*, elle est isotrope jusqu'à 66° C., où elle devient anisotrope; cependant elle n'est pas très visqueuse, tandis que la masse mentionnée ci-dessus acquise par le chauffage de *S* à 66° C., est rigoureusement visqueuse. Ainsi les forces de ralentissement, qui tiennent chaque phase dans l'état, qu'elle possède à un certain moment, se manifestent ici assez clairement. Le point de solidification est ensuite trouvé à 62° C.

6. Le caprylate s'amollit à 70° C. et se transforme ensuite en liquide biréfringent à 73° C. A une température d'environ 75° C. il devient clair et isotrope; alors il a la consistance de l'huile de paraffine. En refroidissant le liquide isotrope, il reste clair jusqu'à 68.3° C., quand il se transforme en phase liquide anisotrope *A*. A 65° C. la solidification commence, tandis que le thermomètre monte jusqu'à 68.5° C., la température réelle de solidification probablement.

7. Le caprate de l' α -phytostérine se colore après être chauffé, très rapidement par décomposition partielle. C'est pour cela, que les chiffres donnés ici, ne sont qu'approximatifs.

En chauffant la phase solide *S*, elle commence à s'amollir à 76° C.; à 77° C. elle est devenue liquide et anisotrope, pour se transformer à 79.5° C. en un liquide isotrope et translucide. En refroidissant la phase isotrope, elle conserve sa translucidité jusqu'à environ 68° C., où elle se solidifie brusquement, en dégageant une quantité de chaleur considérable; le thermomètre monte alors jusqu'à 73.8° C.

§ 18. Dans les deux figures (fig. 4 en 5), j'ai signalé la marche thermique décrite par voie graphique, en diagrammes schématiques de *p* et *t*, comme on les emploie ordinairement pour ce but; elles se rapportent au butyrate normal et à l'isobutyrate. De cette manière on peut constater facilement l'irréversibilité des phénomènes de transition.

De plus, chez les deux valérates, toute la conduite ne peut-être expliquée d'une autre façon, qu'en admettant un passage continu de l'état liquide à l'état solide, en réalisant un nombre infini de liquides anisotropes intermédiaires.

§ 19. La conduite microphysique des corps étudiés. Peut-être il n'y a pas de substances, qui montrent les phénomènes des phases liquides anisotropes d'une manière aussi complète et aussi belle. Chez le butyrate normal, les limites de température, entre lesquelles la phase liquide biréfringente est stable, sont très voisines, et c'est pour cela que je décrirai les phénomènes curieux pour le

valérate normal, en remarquant, que les autres dérivés ne diffèrent que par de légers détails, que j'énoncerai, quand cela me semblera nécessaire.

En étudiant les dérivés mentionnés selon la méthode microscopique il n'est plus possible dans la plupart des cas de constater de continuité des transitions. La cause du différent aspect de celles-ci dans ce cas et en travaillant selon la méthode thermique, ne peut-être expliquée autrement, que par l'impossibilité de régler les températures aussi bien en suivant cette méthode qu'en suivant la précédente. C'est pour cela, qu'on a cru que les transitions avaient lieu d'une manière brusque. Cependant, comme je l'ai dit déjà, le microscope complète les observations selon la voie thermométrique d'une façon si heureuse, qu'il ne faut pas méconnaître sa valeur.

§ 20. Quand on chauffe un peu de valérate normal ou d'isovalérate bien cristallisé sur un porte-objet et sans couvre-objet, jusqu'à ce que la substance soit transformée tout à fait en liquide isotrope, on observe, en refroidissant sous le microscope de M. LEHMANN, les phénomènes suivants:

A une température peut-être distincte, la masse liquide isotrope se transforme en un amas de gouttes sphéroïdales d'un liquide biréfringent. Ces individus sont très grands, et montrent tous la croix noire des sphérolithes. Cependant ils confluent très facilement.

Les gouttes sphéroïdales sont souvent, surtout à des températures plus abaissées, de forme ellipsoïdale; elles montrent alors des anneaux ellipsoïdaux colorés, qui ont tout à fait l'aspect de lames cristallines uniaxes, taillées sous petite inclinaison à l'axe optique, ou de lames de cristaux biaxes, taillées sous un angle très petit à l'un des deux axes optiques.

Quand la masse liquide qui, entre les individus mentionnés est pseudo-isotrope, a obtenu une viscosité assez grande, le système des gouttes ellipsoïdales biréfringentes est presque

tout à fait immobile; tous les axes optiques excentriques sont orientés parallèlement dans chacune des gouttes, comme de petits aimants orientés fig. 6. En augmentant alors la température, on voit confluer toutes ces gouttes anisotropes en courants lumineux, possédant des couleurs d'interférence très vives; souvent on voit se former des cristaux fluants, qui montrent des limites polyédriques arrondies assez bien déterminables, tandis que les individus eux-mêmes ont l'habitus des cristaux aplatis de la phase solide *S*.¹⁾

La marge pseudo-isotrope de la masse surtout est très remarquable. Par le mouvement du couvre-objet ou en remuant la marge au moyen d'un fil de platine très fin, on observe des courants biréfringents dans cette masse visqueuse, et les traces huileuses, déjà observées par REINITZER chez le benzoate de la cholestérine. Par des chauffages et des refroidissements répétés et alternés, on peut réussir à transformer toute la phase anisotrope en ce liquide pseudo-isotrope. La phase liquide anisotrope *a*, chez les deux valérates, une tendance indubitable à s'orienter dans cet état pseudo-isotrope; je crois qu'il n'y a pas d'exemple connu jusqu'ici, qui soit meilleur pour démontrer cette propriété remarquable des phases liquides anisotropes.

En augmentant la température de plus en plus, on voit se mouvoir les cristaux liquides aplatis, décrits ci-dessus. Ils se trouvent dans un amas de sphères liquides biréfringentes, dont fréquemment les dimensions sont assez grandes. Les plus grands d'entre eux sont souvent des mâcles ou plutôt des agrégations sphéroïdales de plusieurs individus liquides plus petits, qui montrent leurs contours, même dans les limites sphéroïdales de l'agrégation totale. Quand

¹⁾ M. LEHMANN, dans son ouvrage sur les cristaux liquides, juge ces formations, comme étant des „perturbations locales” dans la surface des gouttes libres. Cependant la possibilité de rouler ces individus de telle manière, que l'axe optique devient oblique au plan du porte-objet, prouve assez clairement, à mon opinion, qu'il faut expliquer le phénomène comme je l'ai fait dans ce mémoire.

a température augmente, ces agrégations multiples se séparent en sphères biréfringentes composantes. Autour d'une bulle de gaz, ces sphères liquides se rangent souvent en forme d'anneaux. A une température plus élevée, les individus sphéroïdaux deviennent continuellement de plus en plus petits: ils disparaissent enfin dans la phase liquide vraiment isotrope *L*, souvent en éclatant comme les bulles

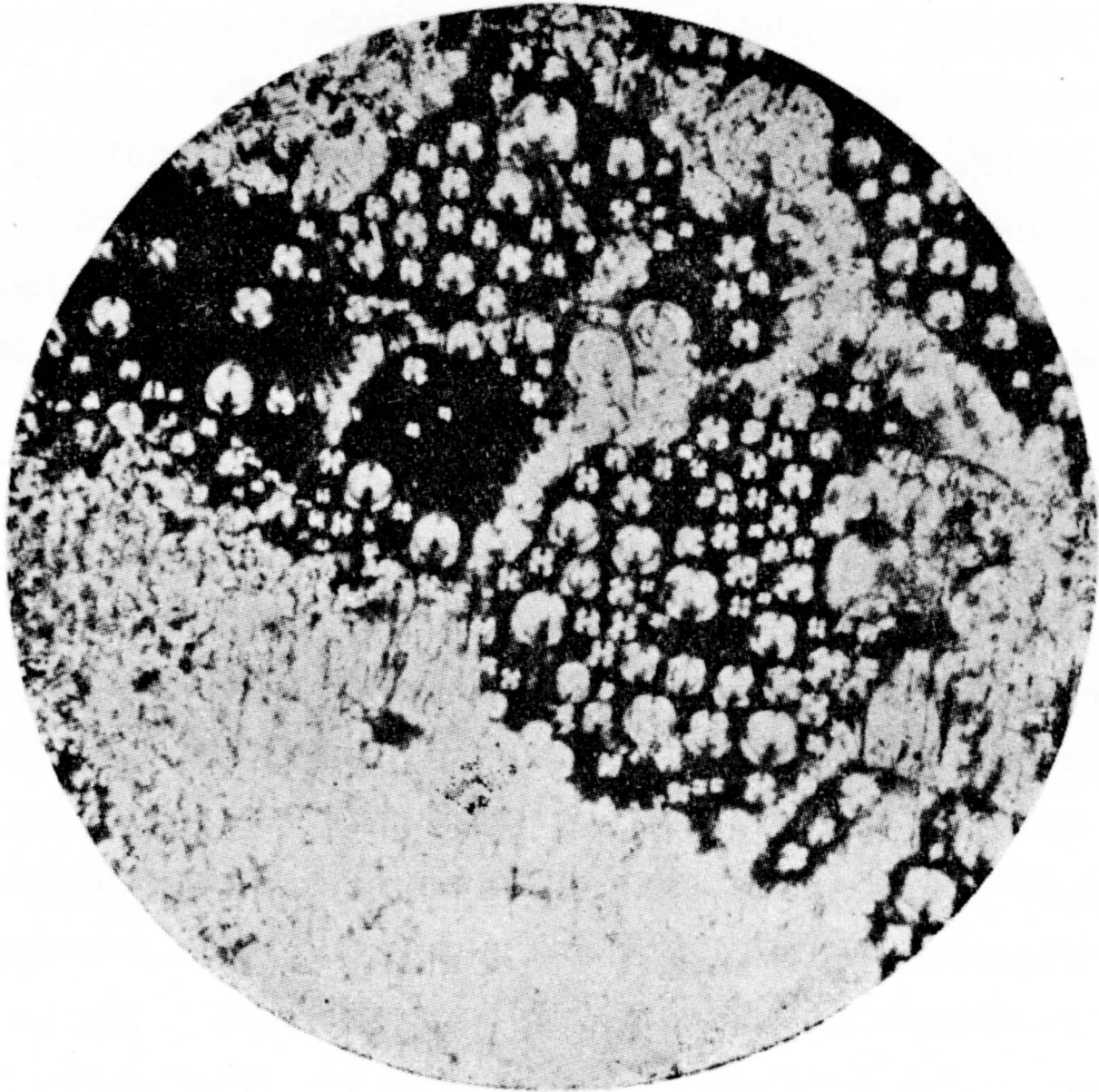


Fig. 6.

Isovalérate de l' α -phytostérine.

Cristaux liquides dans la fusion pseudo-isotrope, entre nicols croisés.

Temps d'expos: 20 Min.

de savon trop gonflées; c'est comme s'il y avait une force expansive, qui les fait éclater. On voit aussi souvent diminuer seulement les dimensions des sphères, qui deviennent en même temps plus grisâtres, enfin noires, pour disparaître dans la masse isotrope, peut-être après avoir été elles-mêmes vraiment isotropes un petit moment avant. Il faut remarquer, que les sphères biréfringentes sous l'influence de la chaleur, se tournent en sens droit et gauche, tandis

qu'elles subissent en même temps une torsion, comme on peut l'observer à la déformation de la croix noire en courbes de spirale.

§ 21. En refroidissant la masse fondue isotrope, celle-ci change en un nombre très grand de sphères liquides anisotropes, qui confluent en quelques endroits du champ en cristaux liquides aplatis. En abaissant de plus en plus, la



Fig. 7.

Isobutyrate de α' -phytostérine.

Cristaux liquides dans la masse fondue pseudo-isotrope; en bas, les aiguilles de la phase solide. Expos: 15 Min.

température, ces cristaux se conservent pendant quelque temps, tandis que les sphères libres se combinent aussi à ces cristaux liquides. Cette agrégation colorée par interférence devient de plus en plus visqueuse; la viscosité augmente continuellement, tandis que l'aspect devient plus grenu. Dans cet état la phase peut se conserver pendant nombre d'heures; elle est cependant toujours liquide, mais très visqueuse, comme on peut l'observer en remuant le

couvre-objet. La marge pseudo-isotrope montre alors de fines lignes courbes, possédant une biréfringence faible. Enfin cette marge passe, elle aussi, à l'état grenu, et après, toute la masse cristallise avec une extrême lenteur, en un amas de paillettes minces et d'individus sphérolithiques.

§ 22. Quand la phase, solidifiée pendant quelques heures, est chauffée très prudemment, on réussit souvent à conserver les cristaux solides *S* pour une petite part auprès de la phase liquide isotrope *L*, tandis que l'autre partie de *S* a subi déjà toutes les transformations décrites, à. s. en *A* et après en *L*. Alors on a le cas analogue du laurate de la cholestérine, etc., à. s. le chauffage de *S* au-dessus du point de transformation le plus élevé, sans que la phase *S* passe à l'état liquide. Les autres éthers-sels montrent également ce phénomène.

§ 23. Le caproate de l' α -phytostérine montre aussi le phénomène des cristaux fluants. En chauffant la phase cristallisée *S*, on n'aperçoit que très peu, souvent même pas du tout, la phase liquide anisotrope. En refroidissant le liquide isotrope *L* au contraire, on obtient aisément les petites sphères biréfringentes liquides, dont chacune possède la croix noire. On observe aussi en même temps un amas d'innombrables cristaux confluants de forme arbitraire; leur agrégation donne en refroidissant la phase l'aspect d'une structure grenue. Quand la phase liquide anisotrope *A* mentionnée est refroidie pendant quelques minutes jusqu'à la température du laboratoire, alors un grand nombre de cristaux hémisphéroïdaux se forment, qui augmentent très rapidement, et envahissent toute la masse liquide, y compris la marge pseudo-isotrope, qui ne fait jamais défaut dans ce cas, comme chez les autres éthers-sels de la série.

§ 24. Le caprylate se comporte aussi de la manière, décrite pour la substance précédente. En chauffant la phase solide cristallisée *S*, il n'y a pas beaucoup à voir de la phase liquide anisotrope *A*; mais celle-ci est toujours présente, quand on refroidit la masse liquide isotrope *L*. Les individus

sphéroïdaux montrent toujours la croix noire, et souvent les anneaux colorés et la croix des lames cristallines aniaxes, taillées perpendiculairement à l'axe optique. La masse pseudo-isotrope entre ces sphères biréfringentes donne alors naissance à un grand nombre de sphérolithes, qui envahissent toute la phase liquide. Pendant cette transformation, le liquide pseudo-isotrope montre des courants intenses, qui se dessinent souvent par une faible biréfringence. Dans tous les cas, aussi chez la substance suivante, comme pour le caproate, l'augmentation de température fait accroître très rapidement la vitesse de cristallisation, et de même l'intensité des courants pseudo-isotropes. La cause de ce phénomène doit être cherchée partiellement dans la mobilité agrandie de la masse liquide. Ici, comme dans le cas des autres éthers-sels, la phase *A* peut être refroidie au-dessous du point de fusion pendant un temps assez long; enfin elle se solidifie par la formation des sphérolithes.

§ 25. Le caprate enfin se comporte tout à fait d'une manière analogue au valérate normal décrit ci-dessus. Des individus sphéroïdaux avec la croix noire ou des ellipsoïdes, montrant des anneaux ellipsoïdaux colorés et un axe optique, sortant en dehors du centre, se présentent ici comme là-bas. La solidification de cette masse liquide, différenciée en d'innombrables sphères liquides biréfringentes est très remarquable. Ce sont des courants très rapides du liquide pseudo-isotrope, qui roulent par toute la masse sous la forme de sphérolithes naissantes. En se solidifiant elles deviennent en réalité des sphérolithes solides; les individus liquides sphéroïdaux confluent alors autour des sphérolithes solides déjà formées, et sont attirés ensuite par ces dernières. Les transitions observées dans ce cas sont tout à fait réversibles. Les individus sphéroïdaux sont beaucoup plus grands que chez le caproate et le caprylate; ils montrent toutes les propriétés décrites pour le valérate et l'isovalérate de l' α -phytostérine.

§ 26. Il me reste encore à décrire maintenant, comment

le valérate normal se sépare d'un dissolvant à la température ordinaire.

De l'acétate éthylique, en mélange avec un peu d'alcool absolu, on obtient le valérate sous forme de beaux cristaux aplatis et très minces.

Cependant, quand on dissout la substance dans l'acétate éthylique froid, et qu'on ajoute de l'acétone froide, dans laquelle le sel est très peu soluble, on obtient une émulsion laiteuse qui précipite enfin le valérate, non sous forme de petits cristaux, mais de l'état d'un liquide biréfringent très gluant.

J'ai répété cette précipitation sur un porte-objet concave, et j'ai observé le précipité sous le microscope. Alors j'ai vu qu'il se compose d'un énorme nombre de petites sphères liquides anisotropes, tout à fait semblables à celles de la phase *A*, et qui confluent souvent en masse, partiellement pseudo-isotrope. Elles se solidifient très vite, et se transforment alors en sphérolithes solides *S*. Ici on réussit sans aucun doute, à réaliser la phase liquide anisotrope *A*, à la température du laboratoire.

Quelques-uns des autres éthers-sels de l' α -phytostérine, nommés ci-dessus, montrent des phénomènes analogues.

§ 27. Les éthers-sels de la β -phytostérine $C_{30}H_{50}O$, non encore décrits, et gagnés par moi par voie synthétique, sont le butyrate normal, l'isobutyrate, le valérate normal.

1. Le butyrate normal de la β -phytostérine ne montre pas assez clairement la formation d'une phase biréfringente liquide, quand on fond la masse sur un porte-objet sous le microscope de LEHMANN. Peut-être cette phase existe-t-elle pendant un moment indivisible, avant que la masse se solidifie d'une manière analogue à l'acétate. Selon la méthode thermique, on observe les phénomènes suivants.

A une température de 114° C. le dérivé cristallisé com-

mence à s'amollir, pour se transformer en masse liquide isotrope *L* à 118° C. Alors celle-ci a la consistance de l'huile de paraffine. En refroidissant la phase isotrope *L*, elle conserve son isotropie jusqu'à 110°.2 C., où le liquide clair se transforme en cristaux sphérolithiques avec dégagement considérable de chaleur; le thermomètre monte jusqu'à 112°.2 C., point de la solidification complète. Ici ce sont des forces de ralentissement sans doute, qui causent les différences en élevant ou en abaissant la température.

2. L'isobutyrate de la β -phytostérine cristallise en paillettes dures et très luisantes incolores ou, après solidification de la masse, fondue d'avance, en aiguilles fines. Il semble, qu'il y ait ici une phase liquide anisotrope; au moins celle-ci est visible, en chauffant la phase solide *S* prudemment dans un tube de verre. Alors la masse, amollie déjà à 143° C., devient liquide et anisotrope à 147° C., pour se transformer à 148°.2 C. en une phase liquide isotrope *L*. En refroidissant, celle-ci reste claire et isotrope jusqu'à 141° C., température à laquelle elle se solidifie brusquement, tandis que le thermomètre monte jusqu'à 143°.5 C., véritable point de solidification.

Fondue sous le microscope cependant, la substance se comporte d'une manière fort analogue à l'acétate et au propionate de la β -phytostérine. Elle ne montre pas les couleurs brillantes du propionate, mais bien les cristaux en couches circulaires de l'acétate. Je ne crois pas cependant, qu'il y ait ici de véritables „cristaux liquides”. Il reste donc énigmatique pourquoi la phase solide *S* ne se transforme pas à une température fixe en liquide isotrope, et pourquoi elle passe en premier lieu à l'état d'émulsion, si caractéristique pour les phases liquides anisotropes. L'irréversibilité des phénomènes thermiques prouve cependant d'une façon assez claire la présence des forces de ralentissement.

3. Le valérate normal de la β -phytostérine cristallise en paillettes dures et minces parallélogrammatiques, tout-à fait analogues à celles des autres éthers-sels de cette

série. Cependant j'ai pu constater ici l'existence d'une phase liquide anisotrope, qui se présente sous forme de gouttes sphéroïdales biréfringentes, montrant la croix noire et les anneaux colorés des lames cristallines uniaxes, taillées perpendiculairement à l'axe optique. Ces cristaux liquides ne sont réalisables qu'en refroidissant très rapidement la masse fondue isotrope, en soufflant un courant d'air froid sur le porte-objet, après avoir éloigné la flamme. On ne peut les conserver que pendant quelques moments: alors une cristallisation très rapide transforme toute la masse dans une agrégation de sphérolithes radiales qui se touchent. La phase liquide anisotrope se compose des gouttes biréfringentes mentionnées ci-dessus, qui sont entourées par un liquide pseudo-isotrope ou à faible biréfringence, dont les courants très lents font penser aux phénomènes analogues des dérivés de l' α -phytostérine.

En observant les phénomènes qui se produisent, quand la substance est fondue dans un tube de verre, et examinée alors au moyen d'un thermomètre plongeant dans l'éther sel, on peut constater les faits suivants.

A 125° C. la substance commence à s'amollir, et à 127°.6 elle est devenue en réalité liquide, mais biréfringente, pour se transformer en une phase liquide isotrope à la température de 128° C. Alors elle a une consistance assez visqueuse. En refroidissant ce liquide isotrope L il conserve sa translucidité parfaite jusqu'à 122°.3 C., où il se solidifie brusquement en phase cristallisée S. Quand on refroidit cependant la masse liquide anisotrope au moyen d'un courant d'eau froide, on aperçoit avant la solidification une phase liquide anisotrope, qui est en équilibre variable par rapport à la phase solide, de la même façon que nous l'avons vu ci-dessus en observant au moyen du microscope.

Certainement l'on a ici, en chauffant la masse solide, un ralentissement de la fusion, d'où l'intervalle de 125° à 128° C., tandis qu'en refroidissant le liquide L, il semble que les forces retardatives ne permettent pas à

la substance de se figer qu'à la température de $122^{\circ}.3$ C.

L'isovalérate de la β -phytostérine est préparé, comme je l'ai fait pour le dérivé analogue de l' α -phytostérine. La substance ne montre qu'une seule phase liquide anisotrope, quand on abaisse la température très rapidement au-dessous du point de solidification. Alors on peut observer une masse pseudo-isotrope ou faiblement biréfringente, où se produisent un nombre très grand de gouttes ellipsoïdales ou sphéroïdales, montrant l'axe optique, sortant excentriquement, et des anneaux colores ellipsoïdaux, ou souvent la croix noire centrale, tout à fait comme je l'ai décrit pour le valérate de l' α -phytostérine. Cependant ici la phase liquide anisotrope est en équilibre variable par rapport à la phase solide. Bientôt il se produit un grand nombre de sphérolithes aplatis et radiales, qui envahissent toute la masse avec une vitesse considérable. En chauffant, celle-ci est agrandie encore, comme pour les éthers-sels de la cholestérine.

Quand par rapport aux propriétés thermiques, le β -isovalérate s'amollit à 122° C. environ; à $125^{\circ}.5$ C. la substance est liquide anisotrope, pour fondre à $126^{\circ}.5$ C. en liquide isotrope translucide. En refroidissant cette phase isotrope, elle conserve son isotropie, pour se solidifier brusquement à $121^{\circ}.3$ C.

§ 28. Des propriétés des éthers-sels de la β -phytostérine énoncées on peut conclure, que des substances étudiées les deux valérates seuls possèdent assez sûrement une phase liquide anisotrope. Tandis que l'addition de 8 % à 10 % de ces éthers-sels de la β -phytostérine à ceux de l' α -phytostérine ne permet plus d'observer les phases liquides anisotropes de ces derniers, comme on en peut conclure de mes expériences avec la phytostérine, tirée de la graisse de Calabar, il est évident cependant, que la seule exception trouvée plus tôt chez le valérate normal du produit naturel de Calabar, peut être justifiée par la propriété exceptionnelle du valérate analogue de la β -phytostérine, de montrer lui-même une phase liquide anisotrope, qui peut être observée

au moyen du microscope. C'est pour cela que je crois, que je n'ai pas réussi à prouver l'existence des phases liquides anisotropes pour le valérate normal de la phytostérine de la graisse de Calabar. Cependant je n'ai pas réussi non plus à prouver l'existence des phases liquides anisotropes pour l'isovalérate du produit naturel. Ici l'explication donnée pour le cas du valérate normal n'est plus admissible. Peut-être qu'une observation plus exacte montrera l'existence de la phase anisotrope, aussi dans le cas de l'isovalérate de la phytostérine de Calabar.

§ 29. Enfin j'ai mesuré la grandeur du pouvoir rotatoire des éther-sels étudiés de la cholestérine et des deux phytostérines, quand ceux-ci sont dissouts dans le benzène. De plus, pour les dérivés de la cholestérine, j'ai déterminé les valeurs du pouvoir rotatoire dans le chloroforme comme dissolvant. L'influence de celui-ci est très considérable; par exemple l'acétate de la cholestérine montre, dans l'éther sec, une rotation qui ne diffère pas beaucoup de l'angle, donné par M. MAUTHNER, Monatshefte, Mai 1905, c. a. d. — 127° . La même substance dans le benzène donne au contraire un angle de — $183^{\circ} 30'$, dans le chloroforme de — $179^{\circ} 55'$; toutes ces valeurs étant calculées pour une molécule en grammes, présente dans 100 cm.³ de la solution, et pour une longueur du tube de 10 cm. Dans les tableaux suivants, j'ai rassemblé tous les chiffres qui se rapportent à ces expériences. Dans la première colonne se trouvent les noms des dérivés, dans la seconde les quantités de la substance en grammes, dans la troisième le volume de la solution entière, dans la quatrième la longueur du tube, dans la cinquième les angles observés; dans la sixième colonne se trouvent les pouvoirs rotatoires spécifiques, calculés pour 100 grammes de la substance dans un volume de 100 cm.³ de solution, et avec une longueur de tube de 10 cm.; enfin dans la dernière colonne se trouvent, pour la même quantité de la solution, et la même longueur du tube,

les pouvoirs rotatoires moléculaires, calculés pour une quantité moléculaire, exprimée en grammes de chaque dérivé.

Le polarimètre était de LAURENT; les déterminations ont été faites à 15° C. en moyenne, avec la lumière monochromatique de sodium.

Pouvoir rotatoire des éthers-sels de l' α -phytostérine dans le benzène.

Nom:	Quantité d. l. subst.	Volume:	Longueur d. t.	Observé.	R. spécifique:	R. moléculaire:
Formiate . .	0.1090 gr.	25 cm ³	20 cm	— 0° 30'	— 57° 21'	— 237° 23'
Acétate . . .	1.1008 gr.	25 cm ³	30 cm	— 4° 58'	— 37° 40'	— 161° 1'
Propionate .	0.2932 gr.	10 cm ³	10 cm	— 1° 6'	— 37° 31'	— 185° 50'
n-Butyrate .	1.0890 gr.	25 cm ³	30 cm	— 4° 42'	— 35° 59'	— 164° 1'
Isobutyrate .	1.0823 gr.	25 cm ³	30 cm	— 4° 44.8'	— 36° 34'	— 166° 43'
n-Valérate . .	1.3394 gr.	25 cm ³	30 cm	— 5° 21½'	— 33° 20'	— 156° 44'
Isovalérate .	1.1046 gr.	25 cm ³	30 cm	— 4° 14½'	— 31° 59'	— 150° 21'
Caproate. . .	0.6038 gr.	10 cm ³	20 cm	— 3° 52'	— 32° 2½'	— 155° 6'
Caprylate . .	0.4528 gr.	10 cm ³	10 cm	— 1° 24'	— 30° 55'	— 158° 18'

Pouvoir rotatoire des éthers-sels de la β -phytostérine dans le benzène.

Nom:	Quantité d. l. subst.	Volume:	Longueur d. t.	Observé.	R. spécif.	R. moléc.
Formiate . .	0.0521 gr.	10 cm ³ .	10 cm.	— 0° 16'.4	— 52° 36'	— 238° 47'
Acétate . . .	0.3538 gr.	25 cm ³ .	20 cm.	— 1° 24'	— 49° 27½'	— 231° 28'
Propionate .	0.2718 gr.	10 cm ³ .	20 cm.	— 2° 36'	— 47° 52'	— 224° 0'
Norm. butyr.	0.3425 gr.	10 cm ³ .	10 cm.	— 1° 30'.3	— 43° 49'	— 217° 20'
Isobutyrate .	0.3441 gr.	10 cm ³ .	10 cm.	— 1° 36'	— 46° 29'	— 230° 33'
n-Valérate . .	0.3585 gr.	10 cm ³ .	10 cm.	— 1° 30'.2	— 41° 48'	— 213° 11'
Isovalérate .	0.4038 gr.	10 cm ³ .	10 cm.	— 1° 38'	— 40° 21'	— 205° 48'

La β -phytostérine elle-même montre, selon M. WINDAUS, une rotation spécifique de — 45° dans le chloroforme. (Berl. Ber. 39, 4383).

Pouvoir rotatoire des éthers-sels de la cholestér. dans le chloroforme.

Nom:	Quantité d. l. subst.	Volume:	Longueur d. t.	Observé.	R. spécific.	R. moléc.
Formiate . .	0.6911 gr.	50 cm ³ .	50 cm.	— 3° 26'	— 49° 46'	— 266° 5'
Acétate . . .	1.0040 gr.	50 cm ³ .	50 cm.	— 4° 13 $\frac{3}{4}$ '	— 42° 1'	— 179° 55'
Propionate .	0.9374 gr.	50 cm ³ .	50 cm.	— 3° 44'.2	— 39° 27'	— 174° 22'
n-Butyrate .	0.615 gr.	25 cm ³ .	20 cm.	— 0° 36'.6	— 29° 9'	— 132° 57'
Isobutyrate .	1.0393 gr.	50 cm ³ .	50 cm.	— 3° 48'	— 36° 5'	— 164° 32'
n-Valérate .	1.1334 gr.	50 cm ³ .	50 cm.	— 3° 52'.8	— 34° 14'	— 160° 54'
Isovalérate .	0.0732 gr.	10 cm ³ .	10 cm.	— 0° 18'.3	— 40° 59'	— 192° 36'
Caproate . .	0.8842 gr.	25 cm ³ .	20 cm.	— 1° 8'.3	— 37° 5'	— 179° 30'
Heptylate . .	1.7732 gr.	50 cm ³ .	50 cm.	— 5° 18'.5	— 29° 53'	— 148° 50'
Caprylate . .	0.5850 gr.	25 cm ³ .	30 cm.	— 2° 9'.6	— 33° 38'	— 172° 12'
Nonylate . .	0.8476 gr.	50 cm ³ .	50 cm.	— 2° 46'	— 32° 43'	— 172° 9'
Caprate . . .	0.5097 gr.	25 cm ³ .	30 cm.	— 2° 0'	— 32° 42'	— 176° 36'
Laurate . . .	1.0810 gr.	50 cm ³ .	50 cm.	— 3° 0'.2	— 27° 45'	— 157° 37'
Myristate . .	1.2450 gr.	50 cm ³ .	50 cm.	— 3° 16'	— 26° 11'	— 156° 3'
Palmitate . .	1.3159 gr.	50 cm ³ .	50 cm.	— 3° 22'	— 25° 35'	— 159° 39'
Stéarate . . .	1.6200 gr.	25 cm ³ .	30 cm.	— 4° 8'	— 21° 16'	— 138° 38'

Ici, et de même dans le cas, où le benzène était le dissolvant, je n'ai pu constater de multirotation après deux ou trois jours.

Pouvoir rotatoire des éthers-sels de cholestérine dans le benzène.

Nom.	Quantité d. l. subst.	Volume.	Longueur d. t.	Observé:	R. spéc.	R. molécul.
Formiate . .	0.0640 gr.	10 cm ³ .	10 cm.	— 0° 20'	— 51° 57'	— 215° 5'
Acétate . . .	1.5090 gr.	50 cm ³ .	50 cm.	— 6° 28'.2	— 42° 52 $\frac{1}{2}$ '	— 183° 30'
Propionate .	0.5250 gr.	25 cm ³ .	20 cm.	— 1° 30'	— 35° 42'	— 157° 50'
n-Butyrate .	0.2440 gr.	25 cm ³ .	30 cm.	— 0° 48'.7	— 27° 41'	— 126° 18'
Isobutyrate .	1.0530 gr.	10 cm ³ .	10 cm.	— 3° 50'	— 36° 25'	— 166° 7'
n-Valérate .	0.9972 gr.	50 cm ³ .	40 cm.	— 2° 52'.2	— 36° 0'	— 169° 6'
Isovalérate .	0.8180 gr.	10 cm ³ .	10 cm.	— 1° 4'	— 33° 38'	— 158° 8'
Caproate . .	0.3744 gr.	10 cm ³ .	10 cm.	— 1° 18'.2	— 34° 43'	— 168° 4'
Heptylate . .	2.6340 gr.	25 cm ³ .	30 cm.	— 10° 27'	— 33° 4'	— 164° 38'
Caprylate . .	0.5268 gr.	10 cm ³ .	10 cm.	— 1° 44'	— 32° 50'	— 168° 10'
Nonylate . .	1.6972 gr.	50 cm ³ .	40 cm.	— 4° 12'.3	— 31° 22'	— 165° 0'
Caprate . . .	0.4958 gr.	10 cm ³ .	10 cm.	— 1° 24'.5	— 28° 26'	— 153° 33'
Laurate . . .	1.6365 gr.	50 cm ³ .	30 cm.	— 2° 44'	— 28° 0'	— 159° 0'
Myristate . .	1.4900 gr.	50 cm ³ .	30 cm.	— 2° 16'	— 25° 23'	— 151° 20'
Palmitate . .	1.0676 gr.	50 cm ³ .	20 cm.	— 1° 7'	— 26° 13'	— 163° 38'
Stéarate . . .	2.0270 gr.	50 cm ³ .	20 cm.	— 1° 46'	— 21° 46'	— 141° 32'

§ 30. On a prétendu, que les phénomènes des phases liquides anisotropes pouvaient être causées par l'émulsion de deux tautomères ou isomères. C'est la théorie de M. TAMMANN, qui revit ainsi sous une nouvelle forme. Quoique la double réfraction typique et parfaitement légale de ces corps même si la supposition était juste, ne peut être expliquée de cette façon, pas même superficiellement, cependant les phénomènes de ralentissement, observés ici chez les transitions des phases, pourraient être expliqués peut-être partiellement par la présence de deux composants.

En réalité — la possibilité d'une telle isomérisation chez ces dérivés de la cholestérine et des phytostérines, est assez grande: la cholestérine p. e. possède une liaison double, comme l'éthylène, et alors on peut s'attendre à l'isomérisation des formes fumaroïdes et malénoïdes.

De plus, tous ces alcools possèdent un atome de carbone asymétrique: alors, en préparant les éthers-sels par chauffage, on peut s'attendre à une racémisation partielle. Une telle isomérisation est de plus très vraisemblable, et alors on pourrait expliquer peut-être aussi, pourquoi ces dérivés de la cholestérine possèdent deux phases anisotropes, et pourquoi des colorations superbes et curieuses accompagnent toujours la fusion des phases solides.

Pour étudier l'influence d'une racémisation possible, j'ai construit un diagramme graphique des données expérimentales, qui se rapportent au pouvoir rotatoire moléculaire (fig. 8). On peut attendre, — dans le cas où la racémisation n'a pas eu lieu, que ces grandeurs montreront une régularité, ou du moins une ressemblance périodique, comme on en rencontre chez les points de fusion p. e. des séries homologues.

En effet — en étudiant, la figure 8, — une telle ressemblance périodique, sauf pour les premiers termes de la série, — se présente clairement. Mais il n'y pas de régularité très grande, — au moins dans le cas des éthers-

sels de la cholestérine. Alors il faut conclure, qu'en réalité une racémisation partielle, quoique très petite, peut avoir eu lieu. ¹⁾ Alors les ralentissements observés seraient expliqués d'une manière très naturelle. La cause de la double réfraction au contraire, ne peut pas être cherchée dans cette racémisation: alors tous les éthers-sels, aussi ceux des deux

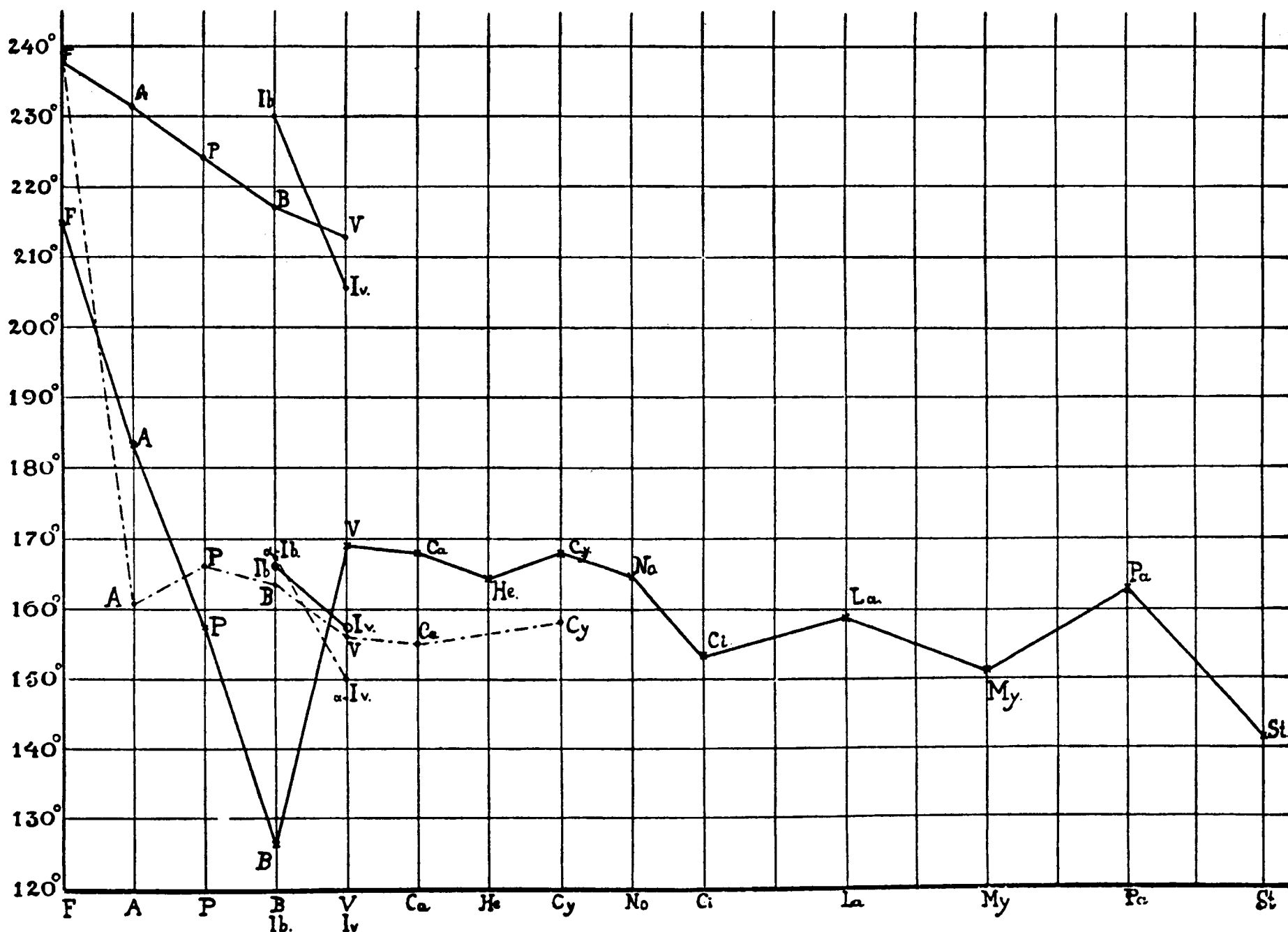


Fig. 8.

Pouvoir rotatoire moléculaire des éthers sels.

phytostérines, devraient présenter ces phases liquides anisotropes, ce qui n'est pas le cas.

De plus, il y a un nombre considérable de substances,

¹⁾ Aussi le phénomène observé, que chez la plupart de ces dérivés, le point de fusion est un peu altéré après chauffage répété plusieurs fois à la température de liquéfaction, peut être attribué à une racémisation partielle.

qui ne possèdent pas d'atomes de carbone asymétriques, et qui possèdent en même temps des phases liquides biréfringentes, ou même plusieurs.

Alors j'ai essayé de prouver la nécessité possible de la liaison double. La plupart des corps étudiés jusqu'à présent possèdent en réalité une telle liaison double d'atomes, et même chez les azoxy-dérivés la structure du groupe typique n'est pas assez sûre pour conclure à l'impossibilité d'une isomérisation analogue.

§ 31. C'est pour cela, que j'ai étudié quelques éthers-sels de la dihydrocholestérine, dérivée de la cholestérine par l'addition de deux atomes d'hydrogène.

Cette combinaison a été préparée par M. C. NEUBERG, professeur à Berlin, qui a bien voulu me céder une petite quantité de cet alcool. Je ne veux pas laisser échapper cette occasion pour remercier encore une fois M. NEUBERG de son secours, qui a si bien contribué à étudier ce problème.

J'ai préparé par synthèse le butyrate normal de la dihydrocholestérine, et aussi l'acétate. Les éthers-sels ne possédant plus de liaison double d'éthylène, sont purifiés de la même façon que les dérivés de la cholestérine elle-même.

Le butyrate normal ainsi préparé montre alors aussi trois phases liquides anisotropes stables, et les mêmes phénomènes de coloration brillante que les éthers-sels de la cholestérine. De plus, l'irréversibilité des transitions de phase, se manifeste ici d'une manière analogue que chez le laurate de la cholestérine, mais en sens inverse. Le p-t-diagramme schématique (fig. 9), montre assez clairement ces transitions et l'irréversibilité mentionnée. Les températures sont très voisines l'une de l'autre, et les couleurs brillantes, violet, bleu, et vert, ne se manifestent qu'en refroidissant la masse fondue isotrope: jamais en chauffant la phase cristallisée.¹⁾ Dans le dernier cas, on

¹⁾ Cependant on peut prouver, que la phase A n'a pas le caractère d'une phase métastable; c'est pour cela, que j'ai expliqué les transitions de la manière décrite.

obtient toujours la phase *B*, qui cristallise en pseudomorphoses liquides par rapport aux cristaux solides déjà présents. La phase liquide *A* possède une double réfraction plus forte ;

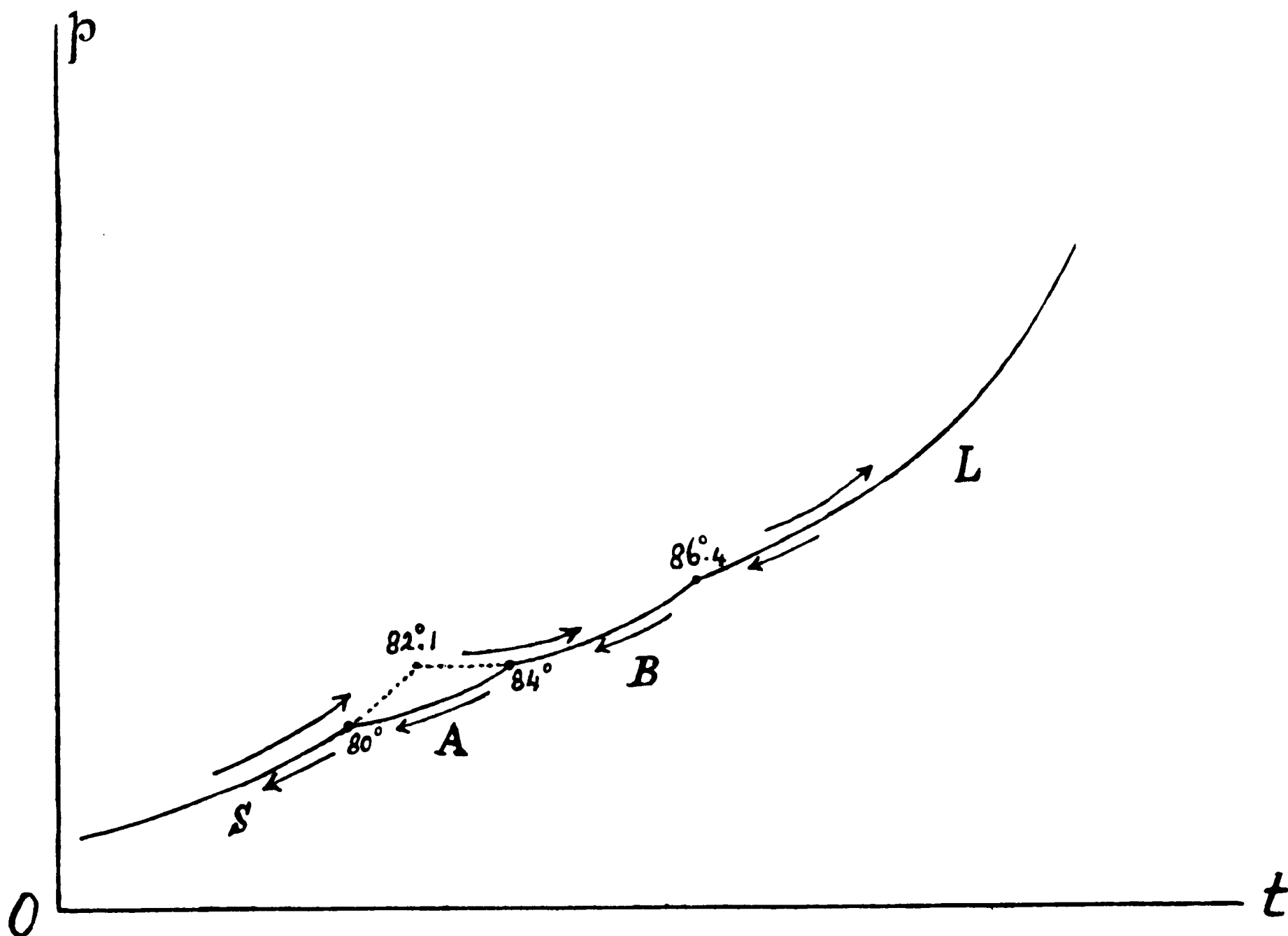


Fig. 9.

Diagramme schématique en *p* et *t*, pour les transitions du butyrate normal de la Cyclocholestérine.

les individus se présentent sous forme de cristaux liquides aplatis qui changent très rapidement en cristaux sphérolithiques. Je crois, que la phase solide *S*, est de plus dimorphe.

§ 32. L'acétate de la dihydrocholestérine ¹⁾

¹⁾ Les faits mentionnés ici n'ont plus de valeur cependant pour prouver la possibilité des phases liquides anisotropes dans le cas, où les liaisons doubles ont disparu! Car très récemment M. A. WINDAUS a trouvé, que la si-nommée Dihydro-Cholestérine das M.M. NEUBERG DIELS et ABDERHALDEN, n'est qu'une „Cyclocholestérine”, qui est formée par l'action condensatrice de l'amylate de sodium sur la cholestérine. Alors

recristallisé plusieurs fois, se présente sous forme de paillettes très dures incolores. Une substance gluante, qui accompagne le produit, ne peut être éliminée qu'après des recristallisations très nombreuses.

La masse fondue et refroidie ne montre pas les couleurs brillantes si caractéristiques pour l'acétate de la cholestérine. Aussi, elle ne se solidifie qu'après un long temps; alors il est impossible de déterminer le point de solidification et de même le point de fusion.

La masse fondue isotrope se présente sous le microscope entre nicols croisés comme un liquide très épais et parfaitement noir. Après quelque temps elle devient en quelques endroits biréfringente, à cause d'un grand nombre d'aiguilles solides très petites, presque invisibles, qui sont répandues dans la masse entière. Cependant des cristaux liquides ne sont pas visibles.

Après beaucoup de temps, en remuant le couvre objet, on aperçoit cependant une faible double réfraction, et des lignes luisantes, se mouvant à travers la masse principale. Alors le phénomène ressemble beaucoup à celui, qui a été découvert par REINITZER, en remuant la masse biréfringente du benzoate de la cholestérine. Ce qui se passe ici, me semble encore très inexplicable.

§ 33. En résumant les résultats principaux de ce travail, j'ai pu constater.

1. Qu'il y a un nombre de corps organiques, qui fondent successivement en trois liquides différents, qui sont tous les trois en équilibre stable par rapport à la phase solide entre des limites de température fixées.

2. Que les transitions de ces phases liquides, l'une dans l'autre, peuvent être irréversibles à un certain degré.

3. Qu'il y a des substances cristallisées, qui peuvent

les phénomènes décrits ne se rapportent qu'au le butyrate normal de la Cyclocholestérine, et ici l'addition de deux atomes *H* n'est pas encore prouvée.

(Addition pendant la correction).

être chauffées au-dessus de leur point de fusion sans transformation en phase liquide isotrope.

4. Que le phénomène des liquides anisotropes se produit chez la plupart des éthers-sels de la cholestérine et des deux phytostérines de la graisse de Calabar.

5. Que les phénomènes optiques brillants, qui accompagnent la fusion des éthers-sels de la cholestérine, sont en rapport très intime avec la présence de plusieurs phases liquides anisotropes de la même substance.

6. Et que les dits phénomènes sont conservés aussi chez les éthers-sels de la Cyclocholestérine.

Zaandam, Février 1907.

**Sur la densité et l'état allotropique de certaines variétés
de soufre.**

**Remarques sur la détermination de la densité
des corps en poudre fine,**

PAR M. W. SPRING.

J'ai constaté, il n'y a pas longtemps ¹⁾ que le précipité jaune amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone, qui se forme pendant la réaction de l'acide sulfhydrique et de l'acide sulfureux au sein de l'eau, n'est pas comme on l'avait cru, une variété spéciale de soufre, mais bien un hydrate de soufre, nettement défini, de formule S_8H_2O , hydrate qui jouit de la propriété de former facilement une solution colloïdale avec l'eau.

Ce résultat m'a engagé à soumettre à un examen nouveau le précipité qui se forme au sein de l'eau par l'action des acides sur les polysulfures alcalins, ou bien par l'action du chlorure ferrique sur l'acide sulfhydrique. On sait que ces précipités restent très longtemps en suspension dans l'eau; ils forment le liquide blanchâtre nommé lait de soufre. A ce point de vue, ils peuvent être rapprochés de l'hydrate de soufre et il y a lieu de se demander si le lait de soufre doit sa stabilité relative uniquement à la ténuité des particules de soufre qui le forment, ou bien à une parenté de composition avec l'eau, due à une hydratation?

Le fait que ces variétés de soufre sont solubles dans le sulfure de carbone tandis que l'hydrate de soufre ne l'est

¹⁾ *Ce Recueil* t. XXIV, p. 253; 1906.

pas, n'est pas exclusif de l'existence d'un hydrate. L'examen indiqué paraît, d'ailleurs, d'autant moins inutile que l'on ne possède encore aucun renseignement sur la densité de ces variétés de soufre et encore moins, sur leur état moléculaire.

La préparation des deux variétés de soufre à l'état pur et sec est une opération très longue, mais qui ne présente pas de difficulté.

On a décomposé environ 500 grammes de polysulfure de potassium, en solution étendue, par l'acide chlorhydrique dilué et traité 1200 grammes de chlorure ferrique dissous, par un courant d'acide sulfhydrique.

Les liquides troubles ont été abandonnés dans un lieu frais jusqu'à rassemblement de la plus grande quantité du soufre libéré. Le liquide a été décanté et la boue jaunâtre qui se trouvait au fond des vases a été introduite dans des vessies dégraissées et soumise à la dialyse jusqu'à élimination des chlorures de potassium ou de fer. Le contenu des vessies a été alors desséché dans le vide à la température ordinaire. On a recueilli, de la sorte, environ 65 gr. seulement de soufre provenant du sulfure de potassium et 40 grammes de soufre provenant de l'acide sulfhydrique. Nous désignerons le premier par A et le second par B, pour abrégér.

Le soufre A était de couleur presque blanche et totalement soluble dans le sulfure de carbone; le soufre B était plus jaune, mais bien plus pâle, néanmoins, que le soufre ordinaire; il n'était pas complètement soluble dans le sulfure de carbone et représentait donc un mélange de deux variétés. Deux analyses concordantes ont donné:

partie soluble	96.80
partie insoluble.	3.20
	100.00

En fondant l'une et l'autre variété dans un tube en verre, il n'a pas été possible de constater le dégagement de la moindre trace d'eau. Le poids des échantillons est resté après fusion ce qu'il était à l'origine.

Détermination de la densité de ces variétés de soufre.

La densité de ces variétés de soufre a été prise d'abord à l'aide des matières en poudre, puis, à fin de contrôle, à l'aide des produits agglutinés en soumettant la poudre à une compression de plusieurs milliers d'atmosphères.

Bien que la détermination de la densité d'un corps soit une des opérations les plus banales de la physique, elle n'est pas toujours exempte d'imprévu. Je crois même devoir appeler l'attention sur un fait qui s'est montré au cours de mes opérations, et qui est de nature à jeter le doute sur l'exactitude de plus d'une densité déterminée à l'aide de corps en poudre fine.

Dans la détermination de la densité du soufre à l'état pulvérulent, il fallait naturellement, se mettre en garde contre les pertes par entraînement de matière qui devaient se produire, inévitablement, pendant l'introduction de cette poudre si fine, dans l'eau. A cette fin, je n'ai pas pesé d'abord le soufre destiné à la mesure de la densité, mais j'en ai introduit une quantité quelconque dans un léger vase de platine, me réservant d'en prendre le poids à la fin, après évaporation de l'eau. Le vase de platine a été plongé ensuite dans de l'eau pure et le tout a été exposé dans le vide jusqu'à expulsion complète de l'air occlus ou dissous. Pendant le dégagement de l'air, la poudre de soufre a été naturellement bouleversée au point qu'une partie s'est répandue hors du vase dans l'eau ambiante. La sédimentation de la poudre de soufre n'ayant lieu qu'avec une lenteur extrême, j'ai enlevé toute l'eau troublée, à l'aide d'une pipette et je l'ai remplacée par de l'eau pure privée d'air. En exposant alors dans le vide j'ai constaté qu'il ne se dégageait plus de bulles de gaz. Tout était donc prêt pour la pesée dans l'eau de la partie de soufre restée dans le vase de platine. Cette pesée a été entreprise aussitôt et c'est ici que se place le fait inattendu auquel il vient d'être fait allusion.

Lors de la vérification de la pesée, le lendemain, j'ai constaté une forte augmentation du poids du soufre dans l'eau: elle atteignait 0.17 pour cent, comme j'ai pu le calculer par la suite. Le surlendemain, il y avait une nouvelle augmentation de poids, mais plus faible et ainsi de suite pendant 10 jours; ce n'est qu'à partir du 11ème jour que le poids a été reconnu constant.

La raison de cette augmentation de poids est évidente. En effet, les particules de soufre ne peuvent peser sur le vase de platine qui les contient qu'à partir du moment où elles cessent de flotter ou d'être en suspension dans l'eau. La longue durée de l'augmentation de poids montre la lenteur extrême du tassement ou de la sédimentation des particules de soufre; elle montre ainsi que le moment du dépôt complet des particules échappe à l'observation directe: une sédimentation que l'on estime terminée parce que l'eau qui la couvre est redevenue limpide, peut encore se trouver en plein travail. Bref, il se produit, en petit, avec la poudre de soufre immergée dans l'eau, un phénomène analogue, ou identique à celui que l'on peut observer en grand, dans la nature, dans certains terrains sablonneux imprégnés d'eau. Il arrive que des masses de sable se comportent comme si elles étaient liquides, défiant tous les obstacles que l'on oppose à leur mouvement et se répandant partout. On a nommé ces masses „sables boullants” (Tribsand).

La condition du „boullant” réside dans une dislocation des masses sablonneuses à la suite de l'insinuation de l'eau entre les grains. Alors, comme je l'ai montré, il y a quelques années ¹⁾, il n'y a plus lieu de regarder le sable et l'eau comme deux corps distincts se comportant chacun suivant sa propre densité, mais bien comme un liquide unique dont la densité serait la résultante de celles de ses

¹⁾ Quelques expériences sur l'imbibition du sable par les liquides Bull: de la Soc. Belge de Géologie t. XVII. p. 13—33; 1903.

constituants. On conçoit que si l'on plongeait dans ce pseudo liquide, un solide, la densité de celui-ci apparaîtrait considérablement diminuée.

Si l'on admet que l'augmentation de poids du soufre dans l'eau est vraiment due à un tassement lent, il devient intéressant d'observer de plus près la vitesse de ce tassement et de s'assurer s'il suit une loi simple, comme on peut le présumer.

Relevons à cet effet une série d'observations.

On trouvera dans le tableau suivant l'augmentation de poids subie pendant 10 jours par 6 gr. 6181 de soufre extrait de l'acide sulfhydrique.

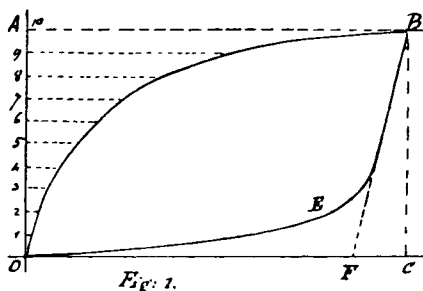
jours	poids du S.	jours	poids du S.
0	6.6181	6	6.6655
1	6.6374	7	6.6679
2	6.6468	8	6.6696
3	6.6535	9	6.6709
4	6.6586	10	6.6718
5	6.6625		

Pour tracer commodément et à grande échelle le graphique de ces nombres, on soustraira le poids le plus faible: 6.6181 des suivants et l'on aura la série que voici:

jours.	augmentation de poids.	jours.	augmentation de poids.
0		6	0.0474
1	0.0193	7	0.0498
2	0.0287	8	0.0515
3	0.0354	9	0.0528
4	0.0405	10	0.0537
5	0.0444		

On adoptera une échelle telle que le millimètre représente en ordonnées, le dixième du milligramme; de cette façon, les erreurs de tracé seront de l'ordre des erreurs de

pesée. Les jours seront marqués en abscisses équidistantes; en prenant l'équidistance égale 5 centimètres, on se trouve dans de bonnes conditions. La courbe ainsi obtenue (voir la fig. 1) est escarpée à l'origine puis elle s'incline de plus



en plus et se rapproche asymptotiquement de la droite AB parallèle à l'axe des abscisses et distante de celui-ci de 537 millimètres, c'est-à-dire d'une grandeur exprimant l'augmentation finale de poids.

On peut reconnaître facilement la signification de cette courbe si au lieu de considérer les augmentations de poids produites après des intervalles de temps égaux, on considère, au contraire, les temps différents nécessaires pour qu'il se produise une augmentation donnée de poids, toujours la même. Pour cela, il suffit de diviser la ligne OA (égale à CB) qui représente l'augmentation totale de poids, en autant de parties égales que l'on voudra et de tracer, en chacune de ces parties, l'abscisse correspondante; celle-ci donnera le temps pendant lequel se sera produite l'augmentation de poids.

Il est clair que le résultat sera d'autant plus précis que le nombre des divisions de OA sera plus grand et qu'il serait absolument exact si l'on procédait par divisions infiniment petites. Toutefois, pour rester dans les conditions pratiques, nous diviserons OA en dix parties seulement, d'autant que nos observations se rapportent à dix intervalles d'un jour. Alors, chaque division de OA, mesurera 53.7 m.m. et représentera un poids de 5.37 m.g. En lisant ensuite sur le graphique, la longueur de l'abscisse qui passe par chacun de ces points et qui se trouve limitée par la courbe OB, on pourra dresser le tableau suivant:

Augmentations successives de poids.	durée ou temps t.	Augmentations successives de poids.	durée ou temps t.
1 × 53.7	8.9	6 × 53.7	124.5
2 × 53.7	20.3	7 × 53.7	169.0
3 × 53.7	36.2	8 × 53.7	229.0
4 × 53.7	59.6	9 × 53.7	319.0
5 × 53.7	88.8	10 × 53.7	500.0

Les unités de durée se calculent en tenant compte du fait que le nombre 500 exprimant 10 jours d'après l'échelle adoptée, l'unité sera la 500ème partie de 10 jours.

Si l'on prend, à présent, les différences premières de ces durées et si l'on divise la quantité constante 53.7 par chacune de ces différences, on aura l'expression de la vitesse de sédimentation $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ de ces parties successives.

durées t	différences premières Δt	$\frac{53.7}{\Delta t}$ ou $\frac{\Delta p}{\Delta t}$	différences premières des $\frac{\Delta p}{\Delta t}$
8.9	8.9	6.006	
20.3	11.4	4.710	1.296
36.2	15.9	3.377	1.333
59.6	23.4	2.295	1.082
88.8	29.2	1.839	0.456
124.6	35.8	1.500	0.339
169.0	44.4	1.208	0.291
229.0	60.0	0.895	0.313
319.2	90.2	0.595	0.300
500.0	180.8	0.297	0.298

Si on relève les valeurs de $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ en ordonnées en prenant comme abscisses correspondantes des points équidistants de 53.7 on aura une suite de points OEB (voir la fig. 1) qui montrera comment diminue la sédimentation: rapide au début (6.006) elle n'a plus que la vingtième partie environ de son intensité (0.297) après 10 étapes.

Remarquons que par construction, le point B (10 × 53.7) de l'axe des abscisses est un point de la courbe.

La comparaison des différences premières des valeurs $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ nous permet de faire une observation utile.

Les différences premières diminuent d'abord avec une grande rapidité (voir la dernière colonne du tableau précédent) puis, elles deviennent constantes, les écarts qu'elles montrent encore étant complètement de l'ordre des erreurs d'observation. La ligne donnée par ces différences premières est tracée en OEB dans la fig. précédente; elle se compose de deux parties: d'abord une suite de points à chute rapide, puis une droite inclinée sur l'axe CB. Si l'on prolonge celle-ci, elle coupe les axes en F et B; son équation est donc de la forme:

$$y = b(a - x)$$

ou plus particulièrement:

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = b(a - x)$$

où a représente l'augmentation de poids totale et où b est une constante spécifique. En un mot, on arrive à une expression identique à celle qui traduit la vitesse des transformations chimiques dans le cas où une seule substance entre en activité.

Cette expression:

$$\frac{dx}{dt} = V = K(A - x)$$

nous apprend que la vitesse de réaction est à chaque instant proportionnelle à la quantité de matière transformable ($A - x$); de sorte que si $x = A$, la matière transformable étant consommée, la vitesse devient nécessairement nulle. De même l'augmentation de poids du soufre en poudre comprend une époque finale pendant laquelle elle est à chaque instant proportionnelle à l'augmentation de poids encore possible.

Dans la première époque, dans celle du début de l'augmentation de poids, la matière se tasse probablement avec une vitesse qui relève seulement de la pesanteur et du frottement intérieur du liquide; dans la seconde époque le frottement intérieur paraît avoir une valeur particulière, différente de celle qui lui revient dans la masse du liquide; elle peut être en relation avec les forces capillaires que les grains de soufre exercent sur l'eau. En résumé, les choses se passent comme si deux actions antagonistes tendaient à s'équilibrer ainsi qu'on le voit dans les réactions chimiques réversibles. L'une de ces actions serait le pouvoir désagrégeant de l'eau qui s'exerce quand le liquide s'insinue entre les particules qui se touchent, l'autre serait la pesanteur qui rapproche les particules et expulse le liquide; mais comme celui-ci a une rigidité plus grande quand il est en lame mince, il oppose une résistance au rapprochement instantané des particules solides et ne cède qu'avec une lenteur en rapport avec la durée nécessitée pour son écoulement.

Je ne m'étendrai pas davantage sur ces faits pour le moment; je me propose d'en poursuivre l'étude spécialement et après cet incident bien long, il est temps de retourner au point où nous avons laissé la détermination de la densité du soufre.

Le poids du soufre dans l'eau ayant été noté, ainsi que la température de l'eau, il s'agissait encore de déterminer le poids du soufre dans l'air. A cet effet, le vase de platine a été retiré de l'eau de manière à ne soulever aucune particule de soufre, puis à l'aide d'une pipette fine, on a enlevé autant que possible de l'eau limpide et finalement le soufre a été soumis à la dessiccation complète en abandonnant le vase de platine dans le vide sec jusqu'à constance de poids. On s'est trouvé alors en possession de données permettant de calculer les densités. Voici les documents recueillis.

	Soufre A (de K_2S_8).	Soufre B (de H^2S).	Soufre C insoluble extrait du précédent.
Poids dans l'air . . .	2.8562	12.9806	0.5378
Poids dans l'eau . . .	1.4660	6.6718	0.2560
Différence	1.3902	6.3088	0.2878
Densité brute	2 0545	2 0575	1.8686
Température	13°	13°	16°

La densité brute du soufre B doit être corrigée parce que cet échantillon renfermait 3.20 % de soufre insoluble dans le sulfure de carbone, comme on l'a vu plus haut et dont la densité n'est que 1.8686. On trouve le nombre 2.0658 qui doit remplacer 2 0575.

A fin de contrôle on a agglutiné les variétés A, B et C par la compression et déterminé la densité des cylindres compacts formés. On a trouvé :

densité de A	2.0511 à 10°.
densité de B	2.0555 à 10°.
densité de C	1.7852 à 18°.

Ces résultats sont un peu plus faibles, chacun à chacun que les précédents; ils concordent néanmoins d'une manière satisfaisante. Le coefficient de dilatation de ces variétés de soufre n'étant pas connu, il n'est pas possible de calculer la valeur de ces densités pour 0°.

Les variétés A et B ont une densité si semblable que l'on peut être porté à regarder ces corps comme identiques; de plus, leur densité se rapproche tellement aussi de celle du soufre cristallin rhombique qu'on peut se demander si l'identité ne va pas jusque là? A l'appui de cette question on pourrait rappeler que toutes les variétés de soufre amorphe dont la densité est connue sont plus légères que 2.0000; elles varient de 1.91 à 1.96 suivant l'origine. On s'exposerait cependant à verser dans l'erreur si l'on concluait trop rapidement à une identité des matières à la suite de l'égalité des densités, car le soufre cristallisé prismatique a aussi 1.96 pour densité et pourtant il diffère des variétés amorphes.

Un examen au microscope des variétés A et B n'est pas

décisif. Il faut, de toute nécessité, procéder à un examen thermochimique, c'est-à-dire s'assurer si la capacité calorifique de ces corps est la même entre les mêmes limites de température.

C'est ce dont nous allons nous occuper à présent.

Pour comparer commodément la capacité calorifique de ces variétés A et B avec celles du soufre rhombique ou prismatique, on a déterminé le temps mis par un même poids de chaque variété, pour s'échauffer d'un même nombre de degrés, toutes les autres conditions physiques restant les mêmes. — Si cette méthode se trouve parfois en défaut dans la détermination précise de la chaleur spécifique, par suite du défaut de conductibilité des corps en poudre pour la chaleur, elle est néanmoins très utile lorsqu'il s'agit seulement de constater des différences dans la capacité calorifique chez des corps qui ont, selon toute apparence, comme c'est le cas ici, une conductibilité égale, ou peu s'en faut. Elle a surtout le grand avantage de permettre l'observation de la vitesse d'échauffement degré par degré et de fournir, en conséquence, des renseignements sur la variation éventuelle de la chaleur spécifique entre certaines limites de température.

Voici comment on a opéré.

Le soufre en poudre a été tassé en poids toujours le même (5.500 gr.) au fond d'un tube en verre à très fine paroi. Un thermomètre divisé en cinquièmes de degrés passait par un bouchon fermant le tube de verre, de manière que sa boule occupât le milieu de la poudre de soufre. Le tube ainsi chargé a été enfoncé, ensuite, dans une étuve dont la température était maintenue rigoureusement constante par de la vapeur d'acétate d'amyle, bouillant dans un appareil à reflux et traversant une triple enveloppe de l'étuve. On réalisait de la sorte, une température constante de 127°.5 dans l'étuve ¹⁾. On notait ensuite, au

¹⁾ L'acétate d'amyle pur bout à 142°; le produit qui m'a servi renfermait donc un corps étranger.

moyen d'un chronographe accusant le cinquième de la seconde, la durée de l'élévation de la température par intervalles de 5 degrés à partir de la température à laquelle les irrégularités de la mise en régime avaient cessé. On a fait quatre ou cinq séries de déterminations pour chaque variété de soufre. Les différences de durées de chauffe dans les séries se rapportant à une même variété de soufre ont été extrêmement faibles: par exemple, pour le soufre rhombique, le plus grand écart a été de 22 secondes sur une durée totale de 1330 secondes, soit donc environ 1.5%.

La méthode est donc suffisamment précise pour ne pas laisser échapper les différences de capacité calorifique.

Le résultat des observations se trouve consigné dans le tableau suivant. On verra que l'on a pris aussi comme élément de comparaison la variété de soufre amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone, que fournit le soufre plastique et que le soufre extrait du polysulfure de potassium a fait l'objet de deux examens, suivant son âge.

Durée de l'échauffement en secondes :

Température.	1 S. rhombique:	2 S prism:	3 S du K ₂ Sn ancien.	4 S du K ₂ Sn récent.	5 S du H ₂ S	6 S du S plastique.
60	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
65	13.0	13.9	18.0	18.0	16.6	16.6
70	28.5	28.1	36.9	36.9	35.7	36.4
75	44.0	42.5	55.5	58.0	56.5	57.6
80	63.5	57.6	76.1	82.6	79.3	78.9
85	85.5	74.7	97.0	109.5	103.0	97.4
90	110.5	94.4	122.5	135.2	130.8	111.6
95	144.5	117.1	151.5	162.0	163.8	127.4
100	194.0	140.5	191.0	195.4	207.5	150.3
105	258.0	160.9	250.0	251.0	263.3	175.4
110	303.0	185.3	307.4	323.8	324.8	200.6
115	355.0	239.0	345.0	393.0	392.8	224.8
120	607.4	441.0	. . .	. . .	. . .	250.6
125	1300.0	650.0	. . .	. . .	. . .	. . .

A première vue, les conclusions à tirer de ces nombres paraissent assez confuses, mais en regardant de près, on s'assure que les variétés des colonnes 4, 5 et 6 sont bien différentes du soufre rhombique et du soufre prismatique. La différence ne se marque, toutefois, que jusqu'à la température de 95° environ. A partir de ce point, les variétés 4 et 5 se rapprochent tellement du soufre rhombique qu'on peut les regarder comme identiques avec lui, tandis que le soufre N° 6 conserve au dessus de 95° son caractère particulier. Il est donc très probable que les variétés 4 et 5 sont véritablement des variétés spéciales bien que leur densité ne diffère guère de celle du soufre rhombique, mais qu'elles sont instables et qu'elles se transforment lentement dans la variété cristalline sans qu'il ne se manifeste nettement aucun point de transition. D'autre part, ces variétés se comportent jusqu'à la température de 95° d'une manière si semblable qu'on doit les regarder comme identiques entre elles. On ne perdra pas de vue que les petites différences constatées dans les durées de chauffe peuvent tenir à ce que le soufre de la colonne 5 (soufre B) contient, comme on l'a dit, environ 3 % de soufre insoluble dans le sulfure de carbone.

Nous venons d'attribuer de l'instabilité à la variété 4 et 5; il est nécessaire de vérifier la chose. A cette fin on a déterminé la durée de chauffe du soufre 4 (soufre A) à l'aide d'un échantillon qui a été conservé à froid, dans l'obscurité, dans le sous-sol du laboratoire, depuis le mois de juin de l'année précédente jusqu'au mois de mars dernier. On a obtenu les nombres de la colonne 3; ceux-ci montrent nettement que la substance n'est pas restée identique à elle-même; elle s'est rapprochée, dans sa structure du soufre rhombique. Le rapprochement se marque dès la température de 75° et il va s'accroissant au point qu'à 95°, il ne peut plus y avoir de doute sur la transformation qui s'est opérée.

Le soufre amorphe insoluble dans le sulfure de carbone

de la colonne 6, se comporte comme la variété 4—5 (A—B) sous le rapport thermique, jusqu'à la température de 80°; à partir de ce point il se transforme aussi, mais au lieu de se rapprocher du soufre rhombique comme le fait la variété 4—5 (A—B) il tend vers le soufre prismatique.

La manière de se comporter de ces diverses variétés de soufre peut être exprimée au moyen d'un graphique dans lequel les durées seraient portées en abscisses et les températures en ordonnées. On obtient, toutefois, un tracé plus frappant si au lieu de considérer les durées telles qu'elles figurent au tableau précédent on considère les différences premières de ces durées qui se rapportent aux intervalles égaux de température.

On dresse facilement le tableau suivant:

Différences premières des durées.

Température.	1 S. Rhombique.	3 S prism.	3 S de H ₂ Sn ancien.	4 S de H ₂ Sn récent	5 S de H ₂ S	6 S du S plastique.
60	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
65	13.0	13.9	18.0	18.0	16.6	16.6
70	15.5	14.2	18.0	18.2	19.1	19.8
75	15.5	14.4	19.5	21.8	20.8	21.3
80	19.5	15.1	20.6	24.6	22.8	21.3
85	22.0	17.1	20.9	26.9	23.7	18.5
90	25.0	19.7	25.5	25.7	27.8	14.2
95	34.0	22.7	29.0	26.8	33.0	15.8
100	49.5	23.4	39.5	33.4	43.7	22.9
105	64.0	20.4	59.0	56.6	55.8	25.1
110	45.0	24.4	57.4	72.8	61.5	25.1
115	52.0	53.7	37.6	15.2	68.0	24.2
120	252.0	252.0	. . .	. . .	. . .	. . .

En traduisant ce tableau graphiquement on voit (Fig. 2) que la courbe du soufre rhombique se relève rapidement non loin de 95° pour passer par un maximum B et finalement par un minimum C vers 110° avant de s'escarper

à la température de fusion du soufre. Le relèvement de la courbe vers 95° a évidemment sa raison d'être dans la transformation du S rhombique en S prismatique, le point de transition de ces états allotropiques est situé à $96^{\circ}.5$ comme on sait. Le fait que cette transition se marque nettement démontre que la méthode suivie ici est suffisamment précise.

Alors, les courbes des autres variétés de soufre se distinguent surtout parce que le maximum B leur fait défaut. Elles suivent plus ou moins exactement la direction AECD qui, dans la figure à échelle réduite de ci-

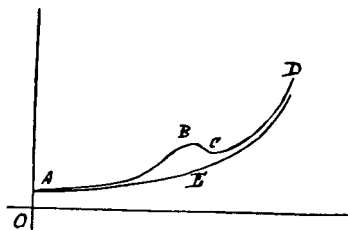


Fig. 2.

contre, n'a, on le conçoit facilement, qu'une valeur indicative mais suffisante, cependant, pour montrer que les variétés de soufre qui font l'objet de notre examen (A et B) sont différentes du soufre rhombique, bien qu'elles partagent avec lui la propriété de se dissoudre dans le sulfure de carbone en même temps que d'avoir la même densité.

En résumé, il résulte des observation précédentes que:

1°. le soufre extrait des polysulfures alcalins ou de l'acide sulfhydrique, n'est pas hydraté. La formation du „lait de soufre” ainsi que sa stabilité relative doivent être une conséquence seulement de la ténuité extrême des particules de soufre;

2°. la densité de ces variétés de soufre peut être regardée comme égale; elle ne diffère pas sensiblement non plus de la densité de la variété la plus stable, de celle du soufre rhombique;

3°. le soufre extrait de H_2S contient encore environ 3 % d'une variété insoluble dans le sulfure de carbone et d'une faible densité. Le volume spécifique de ce soufre est plus

grand de près de un dixième que celui du soufre rhombique;

4°. le soufre extrait des polysulfures alcalins est identique à celui que fournit l'acide sulfhydrique. Cette conclusion se base non seulement sur l'égalité de la densité de ces matières, mais encore sur l'égalité de leur capacité calorifique;

5°. malgré l'égalité de la densité du soufre des polysulfures et du soufre rhombique ainsi que de leur solubilité dans le sulfure de carbone, il y a une différence réelle dans l'état moléculaire de ces corps: la capacité calorifique du soufre rhombique est plus faible que celle du soufre des polysulfures;

6°. le soufre des polysulfures est instable; il se transforme lentement à froid, en soufre rhombique. Cette transformation a lieu d'autant plus vite que la température est plus élevée sans qu'un point fixe de transition ne se marque;

7°. subsidiairement, pendant la pesée des poudres fines de soufre dans l'eau, en vue de la détermination de leur densité, on observe pendant plusieurs jours, après même que la sédimentation de la poudre paraît complètement achevée, une augmentation de poids de près de 8 pour mille du poids total. A l'origine cette augmentation de poids a lieu avec une vitesse dont la loi échappe, mais bientôt cette vitesse se montre à chaque instant proportionnelle au poids de soufre qui reste encore suspendu dans l'eau. Elle est donc soumise à une loi de même forme que celle qui règle la vitesse de transformation chimique dans une réaction monomoléculaire.

Liège, Mai 1907.

Institut de Chimie Générale.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur les éthers-sels-anhydrides simples d'acides organiques bibasiques saturés.

PAR M. D. MOL¹⁾.

Introduction.

En général l'histoire des acides bibasiques n'est encore que fort incomplète. Plusieurs des dérivés de ces acides, dont il est possible de prévoir l'existence, n'ont pas encore été préparés; d'autres, que l'on connaît depuis longtemps, n'ont pas été assez étudiés et cependant ils méritent qu'on se donne la peine d'approfondir leur étude.

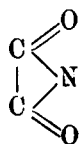
Prenons comme exemple l'acide oxalique; on n'en connaît

ni l'anhydride interne $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \quad \diagup \\ \text{O} \\ | \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$ ni le véritable anhydride

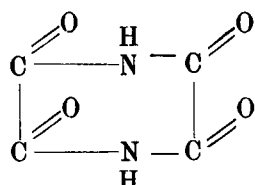
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \\ | \quad \text{O} \quad | \\ \text{C}-\text{O}-\text{C} \\ | \quad \text{O} \quad | \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \end{array}$; le chlorure $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \quad \diagup \\ \text{O} \\ | \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$ a été à peine en-

¹⁾ D'après ma thèse pour le doctorat en chimie 5 Juillet 1907. Leide, A. H. ADRIANI. Ed.

trévu par M. FAUCONNIER ¹⁾; quant à l'imide interne



préparée par M.M. OST et MENTE ²⁾ et la seconde



obtenue par M.M. DE MOUILPIED et

RULE ³⁾ et nommée tétra-cétopipérazine par eux, le peu de données qui ont été fournies sur ces corps ne permettent pas de résoudre définitivement la question. Ajoutons le doute qui existe encore toujours sur les sels acides et sur les sels mixtes, pour justifier le jugement prononcé ci-dessus.

Ce que l'on voit pour les dérivés de l'acide oxalique, on le retrouve, dans les autres séries homologues, telles que celle des acides 1.3 (l'acide malonique et ses dérivés alkylques) des acides 1.4 (l'acide succinique et ses dérivés alkylques) des acides 1.5 (l'acide glutarique et ses dérivés) quoique pour les deux dernières séries l'on connaisse quelques-unes des combinaisons internes; succinanhydride, succinimide etc.

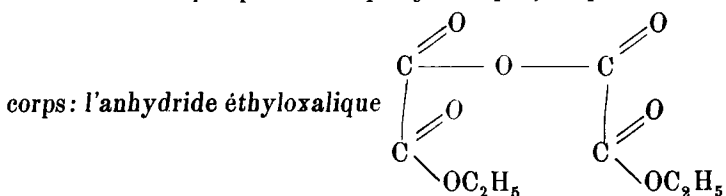
Lorsque le travail dont je vais donner un aperçu fut conçu (en 1902) je croyais que, bien qu'on connût des éthers-sels anhydrides mixtes, tels que le chlorure d'éthyl-oxalyle, des éthers-sels anhydrides simples n'étaient pas connus, parce que le „Handbuch de Beilstein” n'en indiquait aucun.

¹⁾ Cpt. rend. 114. p. 122.

²⁾ Ber. d. D. ch. G. 19. p. 3229.

³⁾ J. Chem. S. 91. p. 176.

Ce ne fut que plus tard que je m'aperçus qu'un de ces



avait été obtenu en 1900 par M. BOUVEAULT ¹⁾). Cependant la méthode, que j'avais employée pour la préparation des éthers-sels anhydrides simples, était autre que celle dont ce savant s'était servi, et le corps connu n'avait pas encore été étudié à fond.

Il y avait différentes méthodes à suivre pour obtenir ces corps. On pouvait d'abord transformer l'un des groupements acides (carboxyles) de l'acide bibasique en éther-sel, p. e. éthylique, et l'autre en sel métallique, p. e. de potassium. On a alors un sel potassique d'un acide monobasique avec lequel on peut de la façon ordinaire obtenir l'anhydride, à savoir par l'action de son chlorure. Il faudrait donc dans une autre molécule de l'acide bibasique transformer l'un des carboxyles en carboxéthyle et l'autre en chlorure alors on obtient le chlorure de l'acide monobasique correspondant et on peut faire réagir le sel et le chlorure pour obtenir l'anhydride simple. C'est une application de l'ancienne méthode générale de GERHARDT ²⁾ qui peut être simplifiée encore, ainsi que GERHARDT l'a déjà indiqué, parce que la préparation du chlorure peut se faire par l'action du sel avec l'oxychlorure de phosphore et qu'on n'a pas besoin de séparer le chlorure à l'état pur mais qu'on peut le faire réagir immédiatement sur un excès du sel, de sorte que la préparation de l'anhydride se réduit à l'action de l'oxychlorure de phosphore sur un excès du sel. On peut donc faire réagir tout simplement l'oxychlorure de phosphore sur les sels potassiques des éthers monoéthyliques des acides

¹⁾ Bull. Soc. chim. (3) 23. p. 509.

²⁾ Ann. de LIEBIG. 87.

bibasiques pour obtenir les éthers anhydrides en question.

Si l'on se souvient que les chlorures ne sont en réalité que des anhydrides mixtes d'acides organiques et inorganiques et que les anhydrides mixtes ont une tendance à se dédoubler en anhydrides simples par la chaleur, surtout les anhydrides mixtes d'acides organiques, ainsi que GERHARDT l'a déjà démontré, on entrevoit facilement qu'on peut aussi préparer un éther-sel-anhydride en transformant d'abord p. e l'un des carboxyles de l'acide bibasique en éther éthylique et l'autre en anhydride mixte organique et puis en chauffant ce dernier, pour le dédoubler en deux anhydrides simples. C'est ce qu'a fait M. BOUVEAULT ¹⁾; voulant préparer l'anhydride mixte de l'acide acétique et de l'oxalate monoéthylique, il l'a décomposé par la chaleur, ce qui lui fournit l'anhydride acétique et l'anhydride éthyloxalique.

Seulement on peut obtenir cet anhydride mixte de deux manières, car on peut partir du sel potassique de l'oxalate monoéthylique et le faire réagir avec le chlorure d'acétyle ou bien on prend le chlorure éthyloxalique avec l'acétate de potassium; c'est la dernière méthode qu'a suivie M. BOUVEAULT.

J'ai préparé les anhydrides des éthers monoéthyliques des acides oxalique, succinique et glutarique et j'ai essayé les diverses méthodes dont j'ai parlé; en outre j'ai tâché aussi d'obtenir le dérivé malonique correspondant.

En général les corps à deux (ou plus) fonctions ont un intérêt tout spécial, soit que ces deux fonctions sont égales ou inégales et qu'elles puissent réagir ensemble ou non, pour résoudre la question de leur influence réciproque. Dans le cas qui nous occupe p. e les deux fonctions, celle d'éther-sel et celle d'anhydride, peuvent toutes deux réagir avec l'ammoniaque. De la vitesse avec laquelle l'ammoniaque réagit sur les éthers-sels et sur les anhydrides en général on ne saurait prédire laquelle de ces fonctions sera attaquée

¹⁾ l. c.

en premier lieu lorsqu'elles se trouvent ensemble dans une molécule; pourvu qu'elles n'exercent pas d'influence l'une sur l'autre, on s'attendrait en se basant sur des considérations purement chimiques à ce que la fonction d'anhydride soit attaquée en premier lieu, c'est aussi ce que l'expérience même a démontré et de là on peut conclure qu'en effet dans les conditions où j'ai opéré la fonction d'anhydride réagit plus facilement avec l'ammoniaque que celle d'éther-sel et que l'influence réciproque de ces deux fonctions est nulle. Néanmoins il se peut que des propriétés, telles que la solubilité ou l'insolubilité des produits, ou d'autres conditions pussent renverser le résultat et que la distance des deux fonctions dans la molécule jouât aussi un rôle.

CHAPITRE I.

Je donnerai dans ce chapitre quelques observations et remarques sur la préparation et les propriétés des substances qu'il m'a fallu pour mes recherches; à savoir:

1°. Sur les sels métalliques des éthers-sels acides des acides oxalique, malonique, succinique et glutarique; ce sont donc des sels mixtes organiques (éthyliques) et inorganiques (potassique ou sodique) de ces acides bibasiques.

2°. Sur les anhydrides internes des acides succinique et glutarique.

3°. Sur les chlorures des éthers-sels des acides oxalique (le chlorure d'éthylloxalyle) et succinique. Quant à la dénomination il est difficile d'employer le nom de chlorure d'éthyle succinyle, parce qu'on pourrait se tromper avec le chlorure de l'acide éthylsuccinique, puis qu'on dit chlorure de succinyle pour le chlorure de l'acide succinique. Je propose donc les noms de chlorure oxaléthylrique et de chlorure succinéthylique, pour



1°. J'ai toujours employé des éthers sels éthyliques et pour les acides oxalique et malonique les sels métalliques de potassium, pour les acides succinique et glutarique les sels de sodium.

a. Pour la préparation de l'oxalate d'éthyle et de potassium j'ai suivi la méthode de M. CLAISEN (ou ZEDEL) ¹⁾ qui consiste à décomposer l'oxalate éthylique neutre par de l'acétate de potassium en solution aqueuse et que j'ai trouvée excellente.

0.3010 gr. donnèrent 0.1672 gr. K_2SO_4 ;

Donc trouvé: 24.9 % K. Calculé: 25.0 %.

b. Pour la préparation du malonate d'éthyle et de potassium j'ai suivi la méthode de M. FREUND ²⁾ d'après laquelle on ajoute une solution de potasse dans l'alcool absolu à celle du malonate éthylique neutre dans le même dissolvant. J'ai dissout le sel mixte dans l'alcool absolu bouillant pour le séparer du malonate neutre de potassium, dont il se forme toujours une petite quantité et je l'ai obtenu alors en grandes écailles nacrées.

0.2664 gr. donnèrent 0.1364 gr. K_2SO_4 ;

Donc trouvé: 22.95 % K. Calculé: 22.94 %

M. MARGUÉRY ³⁾, qui l'a préparé aussi selon FREUND, semble s'être trompé dans la quantité d'alcool qu'il faut employer, à moins qu'il n'y ait une faute d'impression.

J'ai observé que le malonate attire plus rapidement l'humidité de l'air que l'oxalate et aussi qu'il est beaucoup plus soluble dans l'alcool absolu. J'ai recristallisé facilement 25 gr. dans 200 c.c. de ce dissolvant.

c. Le succinate d'éthyle et de sodium fut préparé selon la méthode de M. BLAISE ⁴⁾ qui ajoute lentement, en agitant et en refroidissant, une solution d'éthylate de sodium dans l'alcool absolu à un mélange d'anhydride

¹⁾ B. d. D. ch. G. 24. p. 127.

²⁾ B. d. D. ch. G. 17. p. 780.

³⁾ Bull. Soc. chim. (3) 33. p. 541.

⁴⁾ Bull. Soc. chim. (3) 21. p. 643.

succinique et d'alcool absolu. J'ai préféré cette méthode à celle qui est suivie par M.M. BROWN et WALKER ¹⁾ et par M.M. VON MILLER, HOFER et REINDEL ²⁾ et qui est analogue à celle de FREUND pour le malonate, parce que la dernière donne toujours environ 20 % du succinate potassique neutre, tandis que M. BLAISE n'obtient que très peu de ce produit accessoire. Pourtant je ne partage pas l'opinion de M. BLAISE que la quantité dépend de ce que l'opération ait été plus ou moins bien conduite. J'en ai obtenu des quantités différentes quoique travaillant apparemment dans les mêmes conditions. Je ne crois pas que ce soit dû à des traces d'eau plus ou moins fortes dans différents cas, car en prenant toutes les précautions possibles pour les exclure, j'ai obtenu néanmoins la même quantité, à savoir environ 4 % du succinate mixte d'éthyle et de sodium.

Le sel mixte qui reste dissout dans l'alcool peut en être précipité par l'éther mais sous forme de gelée qui se laisse difficilement filtrer. Mieux vaut distiller l'alcool dans le vide et extraire le résidu par l'éther pour enlever les traces de succinate d'éthyle que M. BLAISE y croit présentes ³⁾; ou dissoudre le sel dans une très petite quantité d'eau, l'extraire par l'éther, l'évaporer et sécher dans le vide. Il est alors cristallisé en fines aiguilles très solubles dans l'alcool absolu et très hygroscopiques.

0.2852 gr. donnèrent 0.1204 Na_2SO_4 ;

Donc trouvé: 13.67 % Na. Calculé: 13.69 %.

d. Le glutarate d'éthyle et de sodium fut obtenu de la même manière que le succinate au moyen de l'anhydride glutarique. Il se formait aussi un petit peu d'un précipité blanc peu ou point soluble dans l'alcool, je présume que c'est le glutarate de sodium neutre, et il fut

¹⁾ Ann. de LIEBIG 261. p. 107 et 274. p. 41.

²⁾ Ber. d. D. ch. G. 28. p. 2431.

³⁾ Je n'ai pu trouver l'éther succinique; je doute donc à sa formation et je crois plutôt que le sel neutre se forme par l'action de l'éthylate de sodium sur le sel mixte.

séparé par filtration. La solution alcoolique est évaporée au bain-marie dans le vide, le résidu repris avec un peu d'eau, cette solution extraite par l'éther, est évaporée de la même façon.

On l'obtient alors cristallisé en fines plaques, blanches, très solubles dans l'alcool et très hygroscopiques.

0.3015 gr. donnèrent 0.1153 gr. Na_2SO_4 ;

Donc trouvé: 12.4 % Na. Calculé: 12.6 %.

Je ne sais pas que le glutarate d'éthyle et de sodium ait jamais été préparé; c'est pourquoi je veux communiquer que j'ai ajouté l'anhydride glutarique à 10 f. son poids d'alcool absolu dans lequel il n'est pas tout à fait soluble et que j'ai dissous la quantité théorique de sodium dans la moitié du volume d'alcool absolu de la solution glutarique. J'ai ajouté lentement la dernière solution à la première en agitant et en refroidissant dans de l'eau glacée. L'anhydride glutarique disparaît plus tôt que l'anhydride succinique. Le rendement est excellent.

Je tiens à fixer l'attention sur l'hygroscopicité de ces deux sels sodiques: le succinate et le glutarate d'éthyle et de sodium.

2°. a. Pour obtenir l'anhydride succinique j'ai essayé d'abord diverses méthodes, p. e. le chauffage de l'acide dans un courant d'air sec; puis le chauffage avec P_2O_5 ; enfin cette dernière méthode sous pression réduite à 15 m.m.; c'est de la dernière façon que j'eus environ 15 % de la quantité théorique, rendement qui ne me contenta pas. Alors j'ai essayé la méthode de M. ANSCHÜTZ¹⁾, recommandée aussi par M. BLAISE²⁾, c'est à dire avec le chlorure d'acétyle. On admet qu'il se forme d'abord un anhydride mixte d'acétyle et de succinyle qui se dédouble ensuite dans les deux anhydrides simples, celui de l'acide acétique et celui de l'acide succinique. Mais alors comment expli-

¹⁾ Ann. de LIEBIG. 226. p. 8.

²⁾ Bull. Soc. chim. (3). 21. p. 643.

quer la formation par l'anhydride acétique, observée par M. ANSCHÜTZ ¹⁾? Faudrait-il admettre que l'anhydride acétique réagit simplement comme déshydratant, donc d'une tout autre façon que l'anhydride mixte, le chlorure d'acétyle? il me semble que c'est difficile et également difficile d'expliquer la réaction de la même façon.

Quoiqu'il en soit j'ai obtenu un bon résultat avec le chlorure d'acétyle même en en employant moins qu'il n'était indiqué, seulement un peu plus que deux molécules par molécule de l'acide. En chauffant le dégagement de gaz chlorhydrique commence à 40° et lorsqu'après deux heures environ la température du bain est arrivée à 80° le dégagement cesse et après refroidissement la majeure quantité de l'anhydride, environ 95 % de la théorie, se sépare à l'état cristallisé, séché dans le vide sur de la chaux il est assez pur. Une fois je l'ai recristallisé dans le tétrachlorure de carbone.

b. J'ai préparé l'anhydride glutarique de la même façon. L'acide fut chauffé à 40° avec son double poids de chlorure d'acétyle; le gaz chlorhydrique se dégage et l'acide se dissout mais l'anhydride ne cristallise pas par le refroidissement. On distille alors sous une pression réduite à 15 m. m. et le résidu, qui est l'anhydride, est cristallisé par l'éther, dans lequel il est très soluble à l'ébullition, peu à 15°. On peut aussi distiller l'anhydride dans le vide.

De la solution étherée il cristallise en longues aiguilles à point de fusion de 56—57°. Cette méthode me semble de beaucoup préférable à celle dont M. VOERMAN ²⁾ s'est servi.

3°. a. J'ai essayé diverses méthodes indiquées dans la littérature pour la préparation du chlorure oxaléthylrique (chlorure d'éthylloxalyle). M. HENRY ³⁾ l'obtint le premier en versant de l'oxychlorure de phosphore en petit excès sur l'oxalate d'éthyle et de potassium et en distillant lorsque

¹⁾ Ber. d. D. ch. G. 10. p. 1883.

²⁾ Ce Rec. 23. p. 267.

³⁾ Ber. d. D. ch. G. 4. 599.

la réaction énergique avait cessé. D'abord je me permets de faire une remarque, sur laquelle je reviendrai dans la suite de ce mémoire, que pour obtenir le meilleur rendement du chlorure désiré il vaudrait mieux agir à l'inverse et ajouter le sel par petites quantités à l'oxychlorure. En outre si on a l'oxychlorure en excès il est bien difficile de séparer après le chlorure cherché de cet excès d'oxychlorure de phosphore. M. HENRY dit avoir obtenu après quelques rectifications un produit suffisamment pur; néanmoins le point d'ébullition 140° est plus haut que celui qui a été indiqué par d'autres auteurs et trouvé par moi-même.

Une autre méthode, mentionnée par M. HENRY, sans qu'il l'ait exécutée à ce qu'il semble, c'est l'action du pentachlorure de phosphore sur l'oxalate d'éthyle et de potassium. Je l'ai essayé et j'ai trouvé que le résultat est bien différent selon qu'on ajoute le sel au pentachlorure, ou inversement, le chlorure au sel. C'est la première façon d'agir qui seule a donné un résultat assez satisfaisant; après la réaction j'ai ajouté du benzène sec, puis filtré à l'abri de l'air et distillé. Il fallait une distillation fractionnée, répétée plusieurs fois, avant d'obtenir un corps pur, exempt de phosphore et ayant la teneur exigée en chlore. Le point d'ébullition était situé à 135° .

Le même chlorure fut obtenu en faisant réagir le pentachlorure de phosphore sur l'oxalate monoéthylique. La réaction était déjà très vive à la température ordinaire et le fractionnement devait être répété plusieurs fois pour obtenir le corps pur. L'oxalate monoéthylique étant d'une préparation difficile je n'ai pas essayé la méthode de DIELS et NAWIASKY ¹⁾ c'est à dire l'action du chlorure de thionyle sur ce corps.

La majeure partie du chlorure oxaléthylique, avec lequel j'ai travaillé, a été obtenue par l'oxalate diéthylique et le pentachlorure de phosphore, méthode de V. v. RICHTER ²⁾,

¹⁾ B. d. D. ch. G. **37**. p. 3678.

²⁾ B. d. D. ch. G. **10**. p. 2229.

améliorée par M. ANSCHÜTZ ¹⁾ en ce sens qu'il a d'abord séparé le premier produit de la réaction, à savoir l'éther diéthylique de l'acide dichloroglycolique ou dichloro-oxalique à l'état de pureté, qu'il a décomposé ensuite par la chaleur en chlorure d'éthyle et chlorure oxaléthylrique. Ayant observé que le dédoublement de l'éther dichloroglycolique n'est jamais total quand on suit les indications de M. ANSCHÜTZ, puisque le point d'ébullition du liquide ne descend que de 190° à 160° et qu'à 160° le dédoublement n'a plus lieu que très lentement, j'ai modifié la préparation et je l'ai exécutée ainsi qu'il suit.

Dans un ballon à réfrigérant ascendant je chauffai des quantités équimoléculaires d'oxalate diéthylique et de pentachlorure de phosphore au bain d'air pendant 10 heures en restant toujours un peu au dessous de 130°, de sorte qu'il se forme le moins possible de chlorure d'éthyle, ce que pourtant je n'ai jamais pu prévenir entièrement. Puis je soumis le produit à une distillation fractionnée dans le vide, répétée jusqu'à ce que la partie au plus haut point d'ébullition fût exempte de phosphore. Cette partie a été ensuite distillée quelques fois sous pression atmosphérique où elle se décomposa en chlorure d'éthyle et chlorure oxaléthylrique. Enfin je procédai au fractionnement et après deux ou trois rectifications le produit était pur. Il bouillait alors à 135°. Le poids spécifique fut trouvé $\frac{20^\circ}{4^\circ} = 1,2226$.

L'analyse élémentaire a donné le résultat suivant:

0.2542 gr. donnèrent 0.2667 gr. AgCl; 0.2441 gr. donnèrent 0.2542 gr. AgCl
 0.2186 gr. donnèrent 0.2809 gr. CO₂ et 0.0708 gr. H₂O
 0.2391 gr. donnèrent 0.3081 gr. CO₂ et 0.0805 gr. H₂O

Donc trouvé: 35.0—35.1 % C; 3.6—3.7 % H; 25.9—25.8 % Cl
 Calculé pour C₄H₅O₅Cl: 35.2 % C; 3.7 % H; 26 % Cl.

MM. PERATONER et STRAZZERI ²⁾ ont aussi modifié la méthode de M. ANSCHÜTZ, mais ils gardent la décomposition du dichlo-

¹⁾ B. d. D. ch. G. 19. p. 2159.

²⁾ Gaz. chim. ital. 21. p. 301.

roglycolate par un chauffage à réfrigérant ascendant pendant trois heures à 160°—170°, ce qui ne sert à rien, puisque la décomposition n'est que partielle dans ces circonstances. Aussi l'ai-je remplacé par quelques distillations, ce qui mène plus tôt à un produit pur. Le produit de MM. PERATONER et STRAZZERI bouillait de 128°—132°; il n'était donc pas encore pur.

b. Le chlorure succinéthylique fût obtenu par MM. MICHAELIS et HERMENS ¹⁾ en faisant tomber goutte à goutte de l'oxychlorure de phosphore sur le succinate d'éthyle et de sodium, ce que je désapprouve. Il faut agir à l'inverse et ajouter le sel par petites quantités à la fois à l'oxychlorure. En agissant de cette façon j'ai obtenu un rendement de plus de 75 % tandis que ces Messieurs n'atteignaient que 36 %. Mon produit bouillait sous 20 m. m. à 92°.

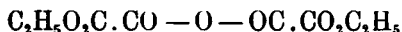
0.2734 gr. donnèrent 0.2372 gr. AgCl;

Donc trouvé: 21.5 % Cl. Calculé: 21.6

La méthode par le trichlorure de phosphore et le succinate monoéthylique, indiquée par M. BLAISE ²⁾ est beaucoup moins facile, puisqu'il faut d'abord préparer le succinate monoéthylique avec le succinate d'éthyle et de sodium; aussi ne l'ai-je pas essayée.

CHAPITRE II.

A. Anhydride oxaléthylique.



a. Préparation.

L'oxalate monoéthylique étant un acide monobasique la première méthode qui s'offre pour obtenir son anhydride est de faire réagir son chlorure avec son sel de potassium. Dans cette réaction on ne pouvait pas attendre de produits

¹⁾ Ber. d. D. ch. G. 25. p. 2747.

²⁾ Bull. Soc. chim. (3) 21. p. 640.

accessoires si du moins l'anhydride était assez stable. Un essai préliminaire m'apprit qu'il n'y avait aucun dégagement de gaz dans cette réaction. Pour modérer la réaction j'ajoutais une grande quantité d'éther sec au sel bien séché à 100° et réduit en poudre fine et j'y fis tomber goutte à goutte le chlorure en agitant la masse et en refroidissant avec de l'eau glacée, ayant soin que tout accès d'humidité dans l'appareil fût impossible. Je m'attendais à ce que l'anhydride cherché fut soluble dans l'éther et que la réaction serait terminée lorsque la solution éthérée ne contiendrait plus de chlore. Pour surcroît j'ai employé un peu plus du sel qu'il n'en fallait théoriquement. En employant 30 gr. du sel et 300 c. c. d'éther et en abandonnant le mélange à la température ordinaire, l'éther était exempt de chlore après quatre fois 24 heures. La solution fut alors filtrée à l'abri de l'air, le chlorure de potassium lavé à l'éther et la solution éthérée distillée au bain-marie au dessous de 50°. Enfin on réduisit la pression dans l'appareil jusqu'à 15 m. m. et on garda le liquide quelque temps dans ces conditions pour éliminer toute trace d'éther. Le résidu s'était faiblement coloré en jaune. L'analyse démontra que le produit n'était pas pur. Alors il fut distillé sous une pression moindre que 1 m. m. obtenu au moyen d'une pompe à eau et à mercure. Il était difficile d'obtenir un produit incolore¹⁾; cependant après quelques distillations j'y réussis assez bien, car l'analyse donna les chiffres suivants:

0.1669 gr. donnèrent 0.2724 gr. CO₂ et 0.0724 gr. H₂O

0.1827 gr. donnèrent 0.2927 gr. CO₂ et 0.0791 gr. H₂O

Donc trouvé: 43.73—43.69 % C; 4.74—4.81 % H.

Calculé pour C₈H₁₀O₇: 44.04 % C; 4.59 % H.

Une seconde méthode plus simple pour obtenir l'anhydride, consiste à ne pas séparer d'abord le chlorure mais de le faire réagir, immédiatement après sa formation, avec

¹⁾ Je démontrerai plus tard que la cause probable de cette coloration est une trace de l'éther éthylique de l'acide mèsoxalique.

le sel. Déjà en 1850 GERHARDT ¹⁾ a indiqué cette méthode pour la préparation des anhydrides en général. C'est lui aussi qui recommande pour la préparation des chlorures, d'ajouter le sel par petites quantités à l'oxychlorure de phosphore, pour que le chlorure formé ne trouve pas de sel pour y réagir et au contraire d'ajouter l'oxychlorure de phosphore au sel et en excès pour obtenir l'anhydride. GERHARDT croyait qu'il fallait trois molécules d'un sel sur une de l'oxychlorure pour obtenir un chlorure, mais GEUTHER ²⁾ a démontré plus tard qu'il n'en faut que deux, puisqu'il ne se forme pas le PO_4Na_3 mais $\text{NaCl} + \text{NaPO}_3$; donc il faut employer 4 molécules de sel sur une de l'oxychlorure quand on veut obtenir un anhydride.

J'ai donc pris un ballon à long col fermé par un bouchon doublement percé livrant passage à un tube à chlorure de calcium et à un entonnoir à robinet. Dans le ballon furent versés 51 gr. du sel et 400 c. c. d'éther sec; dans l'entonnoir 12.5 gr. POCl_3 pur avec 50 c. c. d'éther sec. En refroidissant le ballon avec de la glace pilée j'y fis couler lentement en agitant la solution de l'oxychlorure et j'abandonnais le mélange pendant 3 jours à la température ordinaire. La solution étherée était alors exempte de chlore. Je la filtrai à l'abri de l'air, lavai les sels à l'éther et distillai l'éther au bain-marie au dessous de 60° . Puis je raréfiai l'air dans le ballon pour éliminer le reste de l'éther et enfin je procédai à une rectification sous une pression de moins qu'un m. m. J'obtins ainsi 22 gr. d'un liquide très faiblement coloré en jaune, passant à 88° . L'analyse ne suffisant pas, j'ai fractionné le produit sous faible pression et la fraction moyenne donna les résultats suivants à l'analyse.

0.1821 gr. donnèrent 0.2926 gr. CO_2 et 0.0755 gr. H_2O

0.1793 gr. donnèrent 0.2881 gr. CO_2 et 0.0750 gr. H_2O

Donc trouvé: 43.82—43.82 % C; 4.61—4.65 % H.

Calculé pour: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_7$: 44.04 % C; 4.59 % H.

¹⁾ Ann. de LIEBIG. 87.

²⁾ Ann. de LIEBIG. 123. p. 113.

Le corps était donc assez pur. En l'entourant d'un mélange de neige carbonique et d'éther, il formait d'abord une masse vitreuse, qui plus tard, lorsque la température monta, se cristallisa. Ces cristaux avaient le point de fusion de 4° .

Pendant la distillation j'avais observé quelques petits cristaux blancs, bien formés, dans le col du ballon distillatoire. La quantité en était minime, cependant suffisante pour en déterminer le point de fusion, qui fut trouvé à 57° .¹⁾

J'ai pu simplifier et abrégé encore la méthode de préparation en ajoutant l'oxychlorure de phosphore en une fois et sans refroidir au mélange du sel et de l'éther sec et en chauffant au bain marie jusqu'à l'ébullition de l'éther. Après 12 heures la solution était déjà exempte de chlore.

Elle fut filtrée et l'éther distillé. Le résidu, sans être distillé, fut refroidi à 0° et au moyen d'un des petits cristaux de la préparation antérieure on le fit cristalliser. Lorsque la moitié environ s'était déposée en cristaux on déversa la partie liquide et on répéta cette opération avec les cristaux. Le point de fusion monta au dessus de 7° mais resta toujours un petit peu au dessous de 8° .

Plus tard lorsque j'eus pris connaissance du travail de M. BOUVEAULT, mentionné dans l'introduction de ce mémoire, j'ai préparé l'anhydride oxaléthylique encore une fois de la façon suivante, qui repose sur le même principe de la décomposition par la chaleur de l'anhydride mixte²⁾ de l'acide acétique et de l'oxalate monoéthylique. Seulement j'ai produit cet anhydride mixte d'une manière plus facile en faisant réagir ensemble l'oxalate d'éthyle et de potassium avec le chlorure d'acétyle, corps qu'on peut plus facilement obtenir à l'état pur, que le chlorure oxaléthylique.

J'ai fait réagir l'oxalate d'éthyle et de potassium avec le

¹⁾ Ces cristaux ont été identifiés plus tard avec l'éther éthylique hydraté de l'acide mésoxalique ou oxomalonate éthylique.

²⁾ Méthode déjà recommandée par GERHARDT. Ann. 87, pour obtenir quelques anhydrides.

chlorure d'acétyle en quantités équimoléculaires dans l'éther à l'ébullition; après cinq heures j'ai filtré et lavé le sel à l'éther, puis distillé l'éther. Le résidu fut distillé sous une pression de 16 m. m. En fractionnant j'ai obtenu une tête passant dans une rectification sous 761 m. m. à 139°, donc de l'anhydride acétique, et une queue bouillant sous 16 m. m. à 140°. Cette dernière, refroidie par l'éther et la neige carbonique, se cristallisa lorsque je frottai la paroi du vase avec un fil de platine, tandis que la température montait. Le point de fusion fut trouvé entre 7° et 8°.

L'analyse fournit le résultat suivant:

0.2210 gr. donnèrent 0.3566 gr. CO₂ et 0.0917 gr. H₂O

0.2185 gr. donnèrent 0.3526 gr. CO₂ et 0.0912 gr. H₂O

Donc trouvé: 44.01—44.01 % C; 4.61—4.64 % H.

Calculé pour C₅H₁₀O₇: 44.04 % C; 4.59 % H.

L'anhydride oxaléthylique est donc un corps qui peut être préparé de diverses manières qui sont assez faciles.

b. Propriétés.

Comme il a déjà été dit: l'anhydride oxaléthylique est à la température ordinaire un liquide incolore, à faible odeur, rappelant un peu celle des éthers éthyliques d'acides bibasiques, distillant dans le vide absolu à 85° sans ébullition, bouillant sous 15 m. m. à 139°, sous 16 m. m. à 140°. Il cristallise par le refroidissement et fond à environ 8°.

Le poids spécifique fut déterminé sur trois quantités, dont la première est celle qui est obtenue au moyen de POCl₃ par distillation fractionnée, la seconde par la congélation partielle de la première, la troisième est celle qu'on obtient par le chlorure d'acétyle.

La détermination a été faite avec un picnomètre:

$$\text{I. } d_{4^{\circ}}^{13^{\circ}5} = 1.2477, \text{ II. } d_{4^{\circ}}^{13^{\circ}5} = 1.2483, \text{ III. } d_{4^{\circ}}^{13^{\circ}5} = 1.2479$$

donc en moyenne 1.2480 à $\frac{13^{\circ}5}{4^{\circ}}$.

L'indice de réfraction, déterminé à l'aide d'un réfracto-

mètre de PULFRICH à la lumière du sodium à 20° et à 25°, est le suivant pour ces trois quantités:

I. à 20° $n_D = 1.42765$ à 25° = 1.42595

II. à 20° $n_D = 1.42755$ à 25° = 1.42585

III. à 20° $n_D = 1.42765$ à 25° = 1.42595

Donc en moyenne: à 20° 1.42762; à 25° 1.42592

L'anhydride oxaléthylque est soluble en toutes proportions dans l'éther, peu soluble dans l'essence de pétrole. Il attire l'humidité de l'air et est décomposé assez rapidement par l'eau en formant de l'acide oxalique.

J'ai dosé l'acide oxalique qu'il produit. A cette fin j'ai pesé une quantité dans une ampoule en verre, que j'ai brisée sous l'eau contenant de la potasse caustique pure. Après 24 heures j'ai acidifié le liquide par l'acide acétique et précipité par l'acétate de calcium à chaud. Ce précipité fut filtré, lavé et calciné

0.5680 gr. donnèrent 0.2910 gr. CaO

0.3791 gr. donnèrent 0.1942 gr. CaO

Donc trouvé: 82.34 % d'acide oxalique; Calculé: 82.57 %

J'ai dosé aussi l'oxéthyle par la méthode de ZEISEL:

0.2887 gr. donnèrent 0.6179 gr. AgI

0.3000 gr. donnèrent 0.6423 gr. AgI

Donc trouvé: 41.1 %; Calculé pour $C_6H_{10}O_7$: 41.3 % C_2H_5O . Il contient donc deux groupes oxéthyle.

J'ai étudié ensuite l'action du gaz ammoniac sec. Dans un flacon de 1150 c. c. rempli de gaz ammoniac sec, et muni d'un bouchon, livrant passage à un entonnoir à robinet et à un tube à robinet lié avec un petit tube à chlorure de calcium, je fis couler par l'entonnoir une solution étherée de 5.67 gr. de l'anhydride. Instantanément il se formait une masse blanche sous dégagement de chaleur. Après avoir bien agité plusieurs fois le flacon, je remarquais en ouvrant un peu le robinet que le gaz ammoniac avait disparu, sinon totalement du moins pour la majeure partie. J'ajoutais encore de l'éther et j'agitais de nouveau le flacon, puis j'enlevais la solution étherée en évitant que l'air humide entrât dans

le flacon. L'éther fut évaporé, il en restait une substance blanche, cristallisée en fines aiguilles. Je répétais l'extraction par l'éther jusqu'à l'épuisement et j'obtins ainsi 2.75 gr. dont le point de fusion se trouvait à 113° — 114° . Recristallisé par l'eau le point de fusion resta 114° . Un dosage d'azote selon KJELDAHL eut le résultat suivant:

0.2444 gr. donnèrent une quantité d'ammoniaque neutralisant 21.47 c. c. d'acide sulfurique contenant 0.04825 mol. gram. par litre.

0.2331 gr. donnèrent une quantité d'ammoniaque neutralisant 20.4 c. c. Donc trouvé: 11.87—11.82 % Az; Calculé pour $C_4H_7O_4Az$: 11.96 %

C'est donc bien l'oxaméthane ou oxamate d'éthyle.

Après avoir épuisé le produit de l'action de l'ammoniaque par l'éther le flacon fut cassé et la substance blanche qui s'y trouvait rassemblée aussi vite que possible, puisqu'elle semblait hygroscopique. J'en recueillis environ 3 gr.

Un dosage d'azote selon KJELDAHL fournit le résultat suivant:

0.2694 gr. donnèrent une quantité d'ammoniaque saturant 20.65 c. c. de l'acide sulfurique susdit.

0.2464 gr. donnèrent une quantité d'ammoniaque saturant 18.7 c. c. de ce même acide.

Donc trouvé: 10.35—10.26 % Az; Calculé pour $C_4H_9O_4Az$: 10.37 %

Dosage de l'acide oxalique. Je fis bouillir la substance avec une faible solution de potasse jusqu'à ce que l'ammoniaque fût expulsée, puis j'ai acidulé le liquide par l'acide acétique et précipité par l'acétate de calcium. Après dessèchement du précipité lavé et calcination

0.2773 gr. donnèrent 0.1155 gr. CaO

0.1956 gr. donnèrent 0.0814 gr. CaO

Donc trouvé: 66.9 % d'acide oxalique; Calculé pour $C_4H_9O_4Az$: 66.7 %

Le second produit est donc l'oxalate d'éthyle et d'ammonium, sel blanc et hygroscopique.

L'anhydride oxaléthylique s'est donc transformé par l'ammoniaque en oxaméthane et oxalate d'éthyle et d'ammonium, et la fonction d'anhydride seule a réagi.

En dernier lieu j'ai un peu étudié la décomposition de l'anhydride par la chaleur. Elle diffère selon la température

à laquelle on le soumet et donne d'autres produits à 150° qu'à 240°. Si l'on chauffe rapidement une petite quantité, en la plongeant tout d'un coup dans un bain chauffé d'avance à 240°, un dégagement de gaz commence bientôt et la réaction est terminée en quelques minutes. On peut recueillir une quantité d'acide carbonique correspondant à peu près à une molécule par molécule de l'anhydride et il distille un liquide jaune verdâtre. Ce liquide distilla sans décomposition appréciable à 210° et ressemblait beaucoup à l'éther éthylique anhydre de l'acide mésosaxalique. C'est pourquoi j'y ai ajouté de l'eau par laquelle il cristallisa. Ces cristaux recristallisés par l'éther et par l'essence de pétrole avaient le point de fusion 57° ce qui est le point de fusion de l'éther susdit hydraté.

L'analyse élémentaire de ces cristaux fournit le résultat suivant:

0.1557 gr. donnèrent 0.2488 gr. CO_2 et 0.0882 gr. H_2O
Donc trouvé: 43.58 % C, 6.29 % H; Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$: 43.75 % C, 6.25 % H

Le ballon dans lequel la décomposition de l'anhydride s'était produite contenait après la réaction un liquide très épais qui n'avait pas distillé à 240°. Je l'estime à environ la moitié de ce qui avait passé. Rectifié sous une pression de 16 m. m. il passa à 220°. C'est un liquide incolore, très épais, ne formant pas de cristaux avec de l'eau.

L'analyse élémentaire fournit des chiffres correspondant à ceux qu'exigerait le mésosaxalate diéthylique anhydre, car

0.2354 gr. donnèrent 0.4181 gr. CO_2 et 0.1222 gr. H_2O

0.2119 gr. donnèrent 0.3763 gr. CO_2 et 0.1108 gr. H_2O

Donc trouvé: 48.4—48.4 % C, 5.77—5.81 % H;

Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$: 48.3 % C, 5.75 % H.

Le poids moléculaire, déterminé tant par voie ébullioscopique selon LANDSBERGER que par voie cryoscopique selon BECKMANN dans le benzène, fut trouvé 341 et 327; 352 et 331; la formule double du mésosaxalate diéthylique $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ exigerait 348. C'est peut-être un polymère mais je n'ai aucune idée de sa structure chimique.

En tout cas la décomposition principale de l'anhydride à 240° fournit le mèsoxalate diéthylique et CO_2 .

La décomposition qui commence à 150° donne plus d'acide carbonique, un peu moins que deux molécules par molécule d'anhydride, et un peu d'un gaz inflammable, peut-être de l'oxyde de carbone; il distille un liquide ayant le point d'ébullition 56° à 764 m.m. ce qui est assez près de celui du formiate d'éthyle, dont il a du reste les propriétés; par la saponification il fournit de l'alcool et de l'acide formique. Une partie de l'anhydride se carbonise.

Je n'ai pas poursuivi cette décomposition.

B. Recherches sur l'anhydride malonéthylique.

Les résultats obtenus avec les dérivés de l'acide oxalique me firent essayer en premier lieu l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le malonate d'éthyle et de potassium sous l'éther sec. En ajoutant lentement une solution éthérée de l'oxychlorure au mélange du sel et de l'éther, refroidis par l'eau glacée, et en agitant, j'observais d'abord une coloration jaune, puis rouge. Après un séjour de quelques jours à la température ordinaire, à l'abri de l'humidité, la solution était exempte de chlore. Je filtrai à l'abri de l'air, je lavai le sel à l'éther et je distillai la solution rouge au dessous de 50°. Le résidu fut rectifié sous une pression moindre qu'un m.m. et la température fut tenue au dessous de 100°. Plusieurs jours s'écoulèrent avant qu'une partie seulement eut passée et selon l'analyse le produit n'était pas pur.

En employant une fois de l'essence de pétrole au lieu d'éther, la réaction se passa apparemment de la même façon mais lorsque je distillais après l'essence de pétrole le liquide se troubla bientôt et se sépara en deux couches; pourtant en continuant la distillation à basse température je n'obtins presque pas de résidu; probablement l'anhydride cherché n'est pas soluble dans l'essence de pétrole. Je n'ai plus répété cette expérience.

J'ai plusieurs fois exécuté la préparation dans l'éther et craignant que l'anhydride cherché ne supporterait pas la température nécessaire pour le faire passer sous une pression d'environ 1 m. m. je l'ai par la suite distillé dans un vide presque absolu sous une pression moindre que 0.01 m. m. obtenu à l'aide d'un appareil spécial, où le charbon refroidi par l'air liquide maintenait cette faible pression, même quand je faisais passer, au moyen d'un tube capillaire très fin, un peu d'air par le liquide pour faciliter l'ébullition.

En fractionnant le produit dans ces conditions aucune des trois fractions que je recueillis ne donnait à l'analyse les chiffres désirés. Alors j'ai essayé la congélation, mais après l'avoir refroidi à -80° sans qu'une cristallisation eût lieu, j'observais que lorsque la température montait jusqu'à -40° il s'en séparait une substance, non sous forme de cristaux, mais en fils très fins, comme des moisissures et répandus par toute la masse. Lorsque la température était montée jusqu'à -30° la moitié environ s'était déposée à cet état. Alors j'ai déversé autant que possible la partie encore liquide et séparé du reste qui se fluidifiait à -25° . J'ai analysé chacune de ces deux portions mais aucune ne donna de bons chiffres. Ces deux portions furent rectifiées séparément et chacune recueillie en deux fractions; mais l'analyse démontrait encore toujours un surplus d'hydrogène de 0.7 % et un déficit en carbone de 0.8 %. Une cristallisation lente dans un cryogène (bain d'alcool refroidi par l'acide carbonique) ne donna pas de meilleurs résultats.

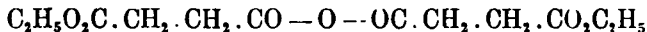
Toutes ces expériences ayant échoué, j'ai essayé une autre méthode qui m'avait fourni d'excellents résultats avec le dérivé oxalique à savoir l'action du chlorure d'acétyle. Celle-ci devait fournir l'anhydride mixte du malonate monoéthylque et de l'acide acétique, se dédoublant par la chaleur en anhydride acétique et anhydride malonéthylque. Mais en voulant distiller le produit sous une pression de 15 m. m. j'obtins dans le récipient, refroidi par de la glace et du sel, non pas l'anhydride acétique mais un corps bien cristallisé

fondant à 17° et distillant dans une rectification sous pression ordinaire à 118° et qui n'était autre que l'acide acétique. Le résidu, fractionné dans le vide presque absolu donna un produit, dont l'analyse ne fournit pas de bons chiffres. Tous ces produits avaient une réaction acide.

Croyant que peut-être l'anhydride s'y trouvait néanmoins mais qu'il était souillé par quelque autre substance; j'ai essayé encore l'action du gaz ammoniac mais sans arriver à un produit bien défini.

La formation de l'acide acétique me fait présumer que les atomes d'hydrogène du groupement CH_2 de l'acide malonique prennent part à l'action, tant dans le cas du POCl_3 , qu'avec le chlorure d'acétyle. Si j'avais eu le temps j'aurais essayé encore l'action du chlorure malonéthylique sur le malonate d'éthyle et de potassium, qui peut être donnera l'anhydride cherché, que je n'ai pu obtenir à l'état pur.

C. Anhydride succinéthylique.



a. Préparation.

J'ai préparé cet anhydride de diverses manières, analogues à celles que j'ai décrites pour la préparation de l'anhydride oxaléthylique. D'abord j'ai essayé l'action du chlorure succinéthylique sur le succinate d'éthyle et de sodium dans l'éther. En rectifiant le produit sous une pression au dessous d'un millimètre, cela durait très long temps avant que tout eût passé. Pendant la distillation il se formait une petite quantité de cristaux dans le col du ballon distillatoire; ces cristaux avaient le point de fusion 116° et étaient de l'anhydride succinique.

Le produit liquide n'était pas encore pur à en juger par les résultats de l'analyse. Cependant en le refroidissant à 0° et en y ajoutant un petit cristal de l'anhydride succinéthylique d'une autre préparation il commença immédiatement à se cristalliser, et en séparant les cristaux à l'aide d'un appareil centrifuge, j'ai obtenu l'anhydride à l'état pur.

En second lieu j'ai traité le succinate d'éthyle et de sodium (4 mol.) avec POCl_3 (1 mol.) dans l'éther sec à la température ordinaire. Après 4 jours le liquide était exempt de chlore, il fut distillé sous une pression au-dessous d'un m.m. et j'obtins 40 gr. (de 70 gr. du sel) d'un produit liquide, qui donna à l'analyse encore un surplus de carbone et un déficit d'hydrogène. Par une cristallisation répétée obtenue en le refroidissant je l'obtins en cristaux du pt. de fusion 27° qui donnèrent à l'analyse le résultat suivant:

0.2002 gr. donnèrent 0.3858 gr. CO_2 et 0.1177 gr. H_2O

Donc trouvé: 52.55 % C; 6.53 % H;

Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7$: 52.55 % C, 6.55 % H

J'ai enfin simplifié la préparation en ajoutant la solution étherée de POCl_3 au succinate d'éthyle et de sodium sans refroidir et en chauffant jusqu'à l'ébullition de l'éther; après 12 heures d'ébullition le liquide était exempt de chlore. J'obtins après la distillation de l'éther 35 gr. de 50 gr. du sel, donc environ 80 % de la théorie. Il cristallisait assez facilement par le refroidissement.

Je n'ai pas essayé la méthode au chlorure d'acétyle, mais il me semble qu'elle donnera aussi un bon résultat.

On peut cristalliser l'anhydride brut en y versant de l'essence de pétrole dans lequel il est peu soluble, puis de l'éther jusqu'à ce qu'il soit dissout. Si l'on place cette solution sous une cloche et qu'on procède à l'évacuation, elle se refroidit et dépose quelques fois des cristaux limpides, bien formés du pt. de fusion 28° .

b. Propriétés.

L'anhydride succinéthylique est une substance incolore, cristallisée du pt. de fusion 28° , insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'essence de pétrole, très soluble dans l'éther.

Si on le met dans l'eau contenue dans un tube à essai, il tombe au fond du tube et après quelque temps l'eau a encore une réaction neutre, portée à l'ébullition elle obtient assez vite une réaction acide.

La quantité d'oxéthyle fut déterminée selon la méthode de ZEISEL:

0.2597 gr. donnèrent 0.4402 gr. Agl

0.2900 gr. donnèrent 0.4910 gr. Agl

Donc trouvé: 32.6 % et 32.5 % de C_2H_5O ; Calculé pour $C_{12}H_{18}O_7$: 32.8 %

L'action du gaz ammoniac sec fut examinée de la même façon qu'avec l'anhydride oxaléthylque, en solution étherée. Immédiatement il se formait une substance blanche, insoluble dans l'éther, sous dégagement de chaleur; il fallait donc refroidir par de l'eau glacée. L'éther déposait par l'évaporation un corps incolore bien cristallisé en fines aiguilles fondant à 75°. Ce corps n'est pas hygroscopique et insoluble dans l'essence de pétrole. Il se dissout aisément dans l'eau, et cette solution rend les cristaux avec le même point de fusion, si on la place sur l'acide sulfurique.

L'analyse donna le résultat suivant:

0.1904 gr. donnèrent 0.3465 gr. CO_2 et 0.1314 gr. H_2O

0.1907 gr. donnèrent 16 c. c. d'Az. à 13° et 748 m. m.

0.1927 gr. donnèrent 15.9 c. c. d'Az. à 18° et 779 m. m.

Donc trouvé: 49.63 % C, 7.67 % H, 9.71—9.72 % Az

Calculé pour $C_8H_{11}O_3Az$: 49.66 % C, 7.59 % H, 9.66 % Az

Le corps a donc la composition du succinamate d'éthyle, qui n'est pas encore connu. Le dérivé méthylque a été préparé par M.M. HOOGWERFF et VAN DORP¹⁾ et fond plus haut 89°—91°.

Il était assez difficile d'épuiser par l'éther le produit de la réaction du gaz ammoniac sur l'anhydride succinéthylque et cependant je tenais à faire connaître aussi le second produit de la réaction, qui semblait être très hygroscopique, déliquescent. Après l'avoir épuisé par l'éther je l'ai retiré du flacon mais il attirait immédiatement l'humidité de l'air et ne la perdait plus même dans un dessiccateur vide sur

¹⁾ Ce Rec 18, p. 360.

le pentoxyde de phosphore. Il était donc très difficile sinon impossible de l'analyser; cependant je crois pouvoir démontrer que c'est le succinate d'éthyle et d'ammonium. D'abord il dégage de l'ammoniaque à froid si l'on y verse une lessive caustique, ainsi que le font les sels d'ammonium; puis il donne un précipité blanc avec l'azotate d'argent en solution concentrée. Ce sel argentique avait une teneur en argent correspondant à celle qu'a le succinate d'éthyle et d'argent que j'ai préparé pour les comparer, par le succinate d'éthyle et de sodium avec l'azotate d'argent. Ce sel argentique se dissout dans l'eau, ce qui est assez remarquable.

0.1760 gr. donnèrent 0.0750 gr. Ag

0.1358 gr. donnèrent 0.0579 gr. Ag.

Donc trouvé: 42.62—42.64 % Ag; Calculé pour $C_6H_9O_4Ag$: 42.69 %

Le sel préparé avec le sel sodique fournit les chiffres suivants:

0.3570 gr. donnèrent 0.1527 gr. Ag

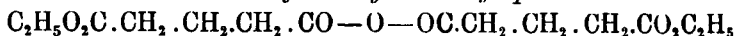
0.2861 gr. donnèrent 0.1223 gr. Ag

Donc trouvé: 42.77—75 % Ag; Calculé: 42.69 %

Il est donc bien probable que le second produit de l'action de l'ammoniaque sur l'anhydride succinéthylque est le succinate d'éthyle et d'ammonium et que par conséquent cet anhydride a subi une décomposition analogue à celle qui s'est produite avec l'anhydride oxaléthylque.

J'ai examiné encore un peu la décomposition de l'anhydride par la chaleur sous la pression atmosphérique. La majeure partie se carbonise et si l'on rectifie le produit obtenu, le phénomène se répète; après quatre rectifications il ne se carbonise plus et le produit est alors un mélange de beaucoup d'anhydride succinique et de peu de succinate diéthylque que j'ai pu séparer par l'essence de pétrole, dans lequel l'anhydride est insoluble, tandis que l'éther succinique s'y dissout.

D. Anhydride glutaréthylique.



a. Préparation.

Pour la préparation de ce corps je n'ai employé qu'une méthode-celle de l'action de POCl_3 en solution étherée sur le glutarate d'éthyle et de sodium. 27 gr. du sel, 200 c.c. d'éther sec et 5.69 gr. POCl_3 en 25 c.c. d'éther sec. Le mélange fut chauffé au bain-marie jusqu'à l'ébullition de l'éther pendant 12 heures. La solution était alors exempte de chlore, elle fut filtrée et le sel lavé à l'éther. Après avoir éloigné l'éther par distillation, le résidu pesait 18 gr. Une minime quantité refroidie par la neige carbonique et l'éther se solidifia. On l'ajouta au reste préalablement refroidi par la glace; le tout cristallisa. Le point de fusion, déterminé comme dans les cas précédents avec le thermomètre dans la masse fondante fut trouvé de $7^\circ-8^\circ$.

Après qu'une partie redevenue liquide avait été déversée et solidifiée à nouveau dans la glace, ces deux parties présentaient le même point de fusion. Le corps semblait donc assez pur, ce qui est confirmé par l'analyse élémentaire qui fournit le résultat suivant:

0.2272 gr. donnèrent 0.4612 gr. CO_2 et 0.1495 gr. H_2O

0.2219 gr. donnèrent 0.4515 gr. CO_2 et 0.1468 gr. H_2O

Donc trouvé: 55.4—55.5 % C; 7.31—7.35 % H

Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_7$: 55.6 % C; 7.28 % H

a. Propriétés.

L'anhydride glutaréthylique est un liquide incolore, très soluble dans l'éther, se cristallisant par le refroidissement; le point de fusion des cristaux se trouve de $7^\circ-8^\circ$. Il distille sans décomposition sous une pression de 15 m.m. Son point d'ébullition est alors 150° . Le poids spécifique d'une partie obtenue par congélation I et d'une autre obtenue par distillation sous 15 m.m. II fut déterminé à l'aide d'un picnomètre.

Poids spéc. I. $d_{4^\circ}^{13^\circ.5} = 1.1248$; II. $d_{4^\circ}^{13^\circ.5} = 1.1242$

ou moyenne 1.1245

L'indice de réfraction déterminé à l'aide d'un réfractomètre de PULFRICH fut trouvé pour les deux échantillons I et II:

à 20° I $n_D = 1.44471$ II $n_D = 1.44461$ en moyenne 1.44466

à 25° I $n_D = 1.44280$ II $n_D = 1.44270$ en moyenne 1.44275

J'ai dosé l'oxéthyle, voici le résultat:

0.3103 gr. donnèrent 0.4797 gr. AgI

0.3076 gr. donnèrent 0.4750 gr. AgI

Donc trouvé: 29.7 %; Calculé: 29.8 % C_2H_5O

Je n'ai pas examiné l'action de l'ammoniaque, ni la décomposition par la chaleur sous pression ordinaire.

CONCLUSIONS.

Les expériences décrites démontrent assez, il me semble, qu'en général les éthers-sels anhydrides simples d'acides bibasiques saturés peuvent exister. Car, bien que je n'aie pas réussi à obtenir celui de l'acide malonique, il reste encore, comme il a été dit, la méthode par le chlorure éther malonique sur le malonate d'éthyle et de potassium, que je n'ai pas essayée, et même si cette méthode échouait aussi et que la cause en fût celle que j'ai admise dans mes expériences, à savoir que les atomes mobiles d'hydrogène du groupe CH_2 prennent part à la réaction, il n'est pas douteux qu'on pourra obtenir les éthers anhydrides correspondants des acides maloniques dialkylés, si du moins il n'y a pas d'empêchement stérique, et prouver par là que ma supposition est fondée. A mon grand regret je n'ai pas encore pu la vérifier de cette manière.

Il me semble en outre bien probable qu'on pourra se procurer aussi des éthers anhydrides d'acides pluribasiques qui existeront en plusieurs variétés selon que la fonction anhydride sera formée intra- ou intermoléculairement, etc.

Quant à la méthode de préparation j'ai démontré qu'on peut obtenir les éthers anhydrides par l'action du chlorure éther sur l'éther sel, mais qu'il est beaucoup plus simple et par conséquent préférable, de ne pas séparer d'abord le chlorure, mais de faire réagir l'oxychlorure de phosphore sur un excès de l'éther sel potassique ou sodique. La présence d'une quantité suffisante d'éther sec ordinaire, dans laquelle l'éther anhydride formé se dissout, prévient sa décomposition.

Il est bien curieux que cette méthode, quoique très vieille, puisque GERHARDT ¹⁾ l'a déjà indiquée, n'ait pas été employée jusqu'ici pour préparer les éthers anhydrides. Surtout parce que la plupart des chimistes qui ont préparé des chlorures, ont agi contre les règles données par GERHARDT. Ils versent lentement goutte à goutte l'oxychlorure de phosphore sur le sel de sorte que, dans le commencement du moins, le chlorure qui se forme trouve un excès de sel pour y réagir, et il dépend seulement de la facilité relative avec laquelle l'oxychlorure et le chlorure formé réagissent avec le sel, que l'on obtient peu de chlorure et beaucoup d'anhydride ou inversement. Les chimistes qui ont agi de cette façon erronée, car GERHARDT dit déjà qu'il faut verser le sel par petites quantités dans l'oxychlorure de phosphore pour préparer le chlorure, ont certainement eu entre les mains les éthers anhydrides sans le savoir ou du moins sans y penser et les ont détruits par la distillation. C'est à cette manière d'agir que j'attribue aussi les mauvais rendements en chlorures qu'ils ont obtenus quelquefois. P. e. M.M. MICHAELIS et HERMENS ²⁾ n'ont obtenu que 37 % en chlorure éther succinique de la quantité théorique, tandis qu'en opérant à l'inverse j'ai facilement obtenu un rendement de 75 %. Il est aussi douteux si l'anhydride succinique qu'ils ont trouvé, ne soit dû plutôt à la décomposition

¹⁾ Ann. de LIEBIG. 87. p. 64.

²⁾ B. d. D. ch. G. 25. p. 2747.

de l'anhydride succinéthylique qu'à celle du chlorure succinéthylique. En cela je ne contredis nullement leur observation que ce chlorure se décompose par la distillation, même dans le vide, en donnant un peu d'anhydride succinique et du chlorure d'éthyle, car j'ai pu l'observer aussi moi-même.

On voit donc que, conformément à ce que GERHARDT a déjà recommandé, pour préparer avantageusement un chlorure il faut verser le sel dans l'oxychlorure de phosphore, tandis que pour la préparation de l'anhydride on doit verser l'oxychlorure sur le sel, seulement, comme je l'ai vérifié, il suffit de prendre 4 molécules du sel par molécule d'oxychlorure ainsi que l'a indiqué GEUTHER et non 6 comme l'avait cru GERHARDT.

Quant aux propriétés des éthers anhydrides on peut comparer leurs points de fusion puisque les trois que j'ai obtenus sont tous des éthers éthyliques. On voit alors que, comme toujours, les dérivés des acides à nombre pair d'atomes de carbone ont leur point de fusion plus haut que ceux des acides à nombre impair ayant un atome de carbone de plus; ainsi celui du dérivé succinique est 28° celui du dérivé glutarique 7° — 8° . C'est pourquoi je crois pouvoir prédire que celui du dérivé malonique doit être situé au dessous de celui du dérivé oxalique.

Je veux faire remarquer encore la presque égalité des différences entre les points de fusion de l'oxalate diéthylique et de l'anhydride oxaléthylique et ceux du succinate diéthylique et de l'anhydride succinéthylique:

Point de fusion de l'oxalate diéthylique ¹⁾	— 41°	} différence 48° — 49°
Point de fusion de l'anhydride oxaléthylique	+ 7° — 8°	
Point de fusion du succinate diéthylique ²⁾	— $20^{\circ}.8$	} différence $48^{\circ}.8$
Point de fusion de l'anhydride succinéthylique	+ 28°	

Si cette correspondance n'est pas fortuite, mais se retrouve pour les autres termes, le point de fusion de l'anhydride

¹⁾ FRANCHIMONT et ROUFFAER. Ce Rec. 13. p. 338.

²⁾ B. v. SCHNEIDER. Z. f. physik. Chem. 23. p. 233.

malonéthylique sera situé à -1° puisque le point de fusion du malonate diéthylique a été trouvé à $-49^{\circ}.8$ ¹⁾, et le point de fusion du glutarate diéthylique se trouvera à -41° .

Une comparaison des poids spécifiques ne nous apprend, bien que celui de l'anhydride soit plus fort que celui de l'éther diéthylique, que, tant pour les dérivés de l'acide oxalique, que pour ceux de l'acide glutarique, les différences sont loin d'être égales.

Par l'action de l'ammoniaque, j'ai démontré non seulement la présence de la fonction anhydride, mais aussi que cette fonction réagit plus facilement avec l'ammoniaque que celle d'éther-sel éthylique, ainsi que je l'avais présumé. Puisque j'ai mis ensemble deux molécules d'ammoniaque et une de l'anhydride, et que l'un des produits est soluble dans l'éther (l'oxamate- et le succinamate éthylique), il eut été possible que celui-ci subît une seconde action de l'ammoniaque en formant la diamide; mais je n'en ai trouvé aucune trace, qui, avec le dérivé oxalique surtout, par l'insolubilité dans l'eau de l'oxamide, se serait trahie facilement.

Sans doute l'action de l'eau commence aussi par la fonction anhydride et devrait donner l'oxalate monoéthylique, qui à son tour dans le milieu acide ou basique est saponifié assez facilement par l'eau. L'oxalate monoéthylique se transforme spontanément, à la température ordinaire en vase clos, en acide oxalique et oxalate diéthylique, ainsi qu'on le sait par les expériences de M. Anschütz ²⁾ et que je l'ai vu moi-même, et il aurait donc été possible qu'il se serait formé de l'oxalate diéthylique par la transformation spontanée de l'oxalate monoéthylique si cette transformation se passait assez vite, ce qui sans doute n'est pas le cas, parce que je n'ai pas observé la formation de l'oxalate diéthylique; la saponification par l'eau de l'oxalate monoéthylique se passe donc plus vite que sa transformation.

¹⁾ B. v. SCHNEIDER, Z. f. physik. Chem. 23. p. 233.

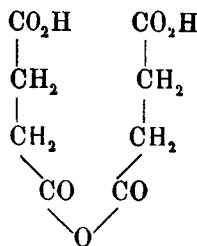
²⁾ Ann. de LIEBIG. 254. p. 6.

Ce qui est très intéressant, à ce qu'il me semble, c'est la décomposition par la chaleur sous pression ordinaire de l'anhydride oxaléthylque, du moins en tant qu'elle fournit le mèsoxalate diéthylque. C'est la décomposition d'un anhydride en CO_2 et cétone par la chaleur, et je crois que cette méthode de préparation du mèsoxalate diéthylque est préférable à celle de M.M. CONRAD et BRÜCKNER ¹⁾ au moyen du dérivé acétylique du tartronate diéthylque.

Je n'entrerais pas dans une discussion sur le produit accessoire qui se forme en même temps, mais que je n'ai pas assez examiné.

La décomposition de l'anhydride en cétone et CO_2 aurait peut-être pu jouer un rôle dans l'avortement de mes expériences avec le dérivé malonique. Si une telle décomposition avait eu lieu, il aurait pu se former l'éther éthylique de l'acide acétonedicarbonique et ce qui est curieux, tous les produits de mes recherches sur l'anhydride malonéthylique se coloraient en violet par le chlorure ferrique, presque aussi fort que l'éther éthylique de l'acide acétonedicarbonique auquel je l'ai comparé, tandis que l'éther malonique n'a pas cette propriété.

Il me semble que la formation d'une cétone et de CO_2 d'un anhydride par la chaleur, pourrait jeter quelque lumière sur d'autres réactions. P. e. la formation de l'acide acétonediacétique (ou de sa dilactone) par le chauffage de l'acide succinique selon M. VOLHARD ²⁾. Il faudrait alors admettre que l'acide succinique donne d'abord dans ces circonstances non l'anhydride interne connu mais l'anhydride inconnu, formé de deux molécules par le départ d'une molécule d'eau, qui se décomposerait en CO_2 et acide acétonediacétique. Il n'est pas impossible que l'éther éthylique de cet acide se soit formé dans la décomposition de l'anhy-



¹⁾ D. d. D. ch. G. 24. p. 3000.

²⁾ Ann. de LIEBIG. 253. p. 206.

dride succinéthylique, mais qu'il se soit carbonisé parce que je l'ai chauffé trop haut.

Peut être que la production de la palmitone par le chauffage de l'acide palmitique avec le pentoxyde de phosphore et celle de la stéarone de la même façon, décrite par M. KIPPING ¹⁾ est dûe aussi à la formation préalable des anhydrides de ces acides et de la décomposition par la chaleur de ceux-ci. La marche de la réaction ainsi que l'a décrite l'auteur est la même que j'ai observée pour la décomposition de l'anhydride oxaléthylique c'est à dire, dès que la température de décomposition est atteinte, il y a dégagement rapide de CO_2 et la réaction est terminée en quelques minutes.

Peut être le mauvais rendement en anhydride interne, qu'on obtient en chauffant l'acide succinique avec P_2O_5 , est-il causé par une semblable réaction.

APPENDICE.

Sur la distillation sous pression réduite.

Quelques fois je me suis servi du vide partiel qu'on obtient au moyen d'une trompe à eau; ce vide dépend essentiellement de la température et varie avec la pression de la vapeur de l'eau entre 10 et. 20 mm. Un très faible courant d'air sec passant au moyen d'un tube capillaire par le liquide à distiller régularise l'ébullition. Pour obtenir un vide plus complet j'ai employé la combinaison de la trompe à eau avec une pompe à mercure (selon Boltwood). La pression est alors réduite à moins d'un millimètre; mais cette méthode présente quelques inconvénients. D'abord cela dure quelquefois très longtemps avant qu'on arrive à cette

¹⁾ J. Chem. Soc. **57**. p. 538 et 985.

faible pression, soit par l'humidité de l'appareil ou du mercure ou par des traces de vapeurs d'éther ou d'autres substances volatiles qui se dégagent du liquide à distiller et qui ne sont que très lentement enlevées par la pompe à mercure; aussi est-il difficile de régler l'ébullition parce qu'on ne peut que rarement se servir d'un tube capillaire, amenant une trace d'air dans le liquide, à cause du faible pouvoir enlevant de la pompe à mercure.

Après qu'un petit appareil, pour obtenir l'air liquide, fût installé dans le laboratoire j'ai suivi une autre méthode, dont le principe a été indiqué par M. DEWAR, c'est à dire le fort pouvoir absorbant du charbon de noix de coco, pour obtenir un vide presque absolu.

La figure 1 de la planche ci-jointe représente un appareil très simple dont je me suis servi plusieurs fois. A est le ballon distillatoire, B le récipient qu'on peut refroidir soit avec un mélange réfrigérant, soit s'il le faut, avec de l'air liquide. D est le tube au charbon, *b* un robinet qu'on peut fermer après que l'appareil a été évacué par une trompe à eau; pendant cette évacuation il est bon de chauffer le tube D au moyen d'une flamme à environ 200°; alors le charbon perd l'air condensé par lui et son pouvoir absorbant est plus fort; on voit aussi, après que *b* ait été fermé et avant que D soit entouré d'air liquide le manomètre baisser de beaucoup pendant le refroidissement. Si l'on entoure alors D d'air liquide le manomètre baisse rapidement et en quelques minutes la pression a tellement diminué qu'on ne peut plus la mesurer par le manomètre ¹⁾. Si on veut connaître cette pression il faut la mesurer au moyen d'un manomètre raccourci de MAC LEON ²⁾, tel qu'il a été représenté dans la figure 2 de la planche, elle arrive facilement à 0.01 de m.m. Le tube C sert à condenser les vapeurs qui se dégagent

¹⁾ M.M. KRAFFT & WEILANDT font la même remarque. B. d. D. ch. G. 29. p. 1319.

²⁾ Voir M.M. WOHL et LOSANITSCH. B. d. D. ch. G. 38. p. 4149.

de A et qui ne sont pas condensées en B, afin de les empêcher d'arriver jusqu'au charbon, ce qui diminuerait son pouvoir absorbant pour l'air; il est donc entouré d'air liquide.

Le pouvoir absorbant du charbon de noix de coco est si grand que l'appareil n'a pas besoin d'être fermé hermétiquement; s'il a de petites fuites le charbon absorbe l'air qui entre et le vide de 0.01 m.m. est maintenu; il est même possible de faire passer au moyen d'un tube capillaire un faible courant d'air par le liquide à distiller, ce qui régularise l'ébullition. On peut encore se servir de joints en caoutchouc que pour plus de sûreté j'ai enduits avec un mélange de cire 2 p. et de lanoline 1 p. ainsi que M. KRAFFT ¹⁾ l'a recommandé, parce que ce mélange n'émet pas de vapeur appréciable dans le vide complet.

En refroidissant seulement le fond du tube C je n'ai pas eu besoin d'un tube se prolongeant dans l'intérieur de C et jamais l'appareil n'a été bouché quelque part.

La quantité d'air liquide dont on a besoin n'est pas très grande car avec 100 c.c. j'ai pu entretenir facilement le vide durant huit heures.

Pour se servir du manomètre de la fig. 2 (il faut supposer qu'il y a un robinet fermé là où j'ai dessiné la flèche) on ouvre prudemment un petit instant le robinet *c* et on le referme immédiatement; alors au dessus du robinet *f* se trouve de l'air sous la pression atmosphérique. Si l'on ouvre *f* avec prudence le mercure baisse en G et monte dans le tube d'à côté. On ferme *f*, on ouvre *c* et on le renferme puis on rouvre *f* lentement et on répète cette opération jusqu'à ce que le mercure soit monté dans le tube jusqu'à *g*. A ce moment la pression de l'air en H est celle de tout l'appareil; si on fait monter le mercure cet air sera comprimé en H et même jusqu'en K et le mercure dans le tube capillaire d'à côté monte plus haut. Si tout l'air de H est

¹⁾ B. d. D. ch. G. 29. p. 1322.

Fig 1.

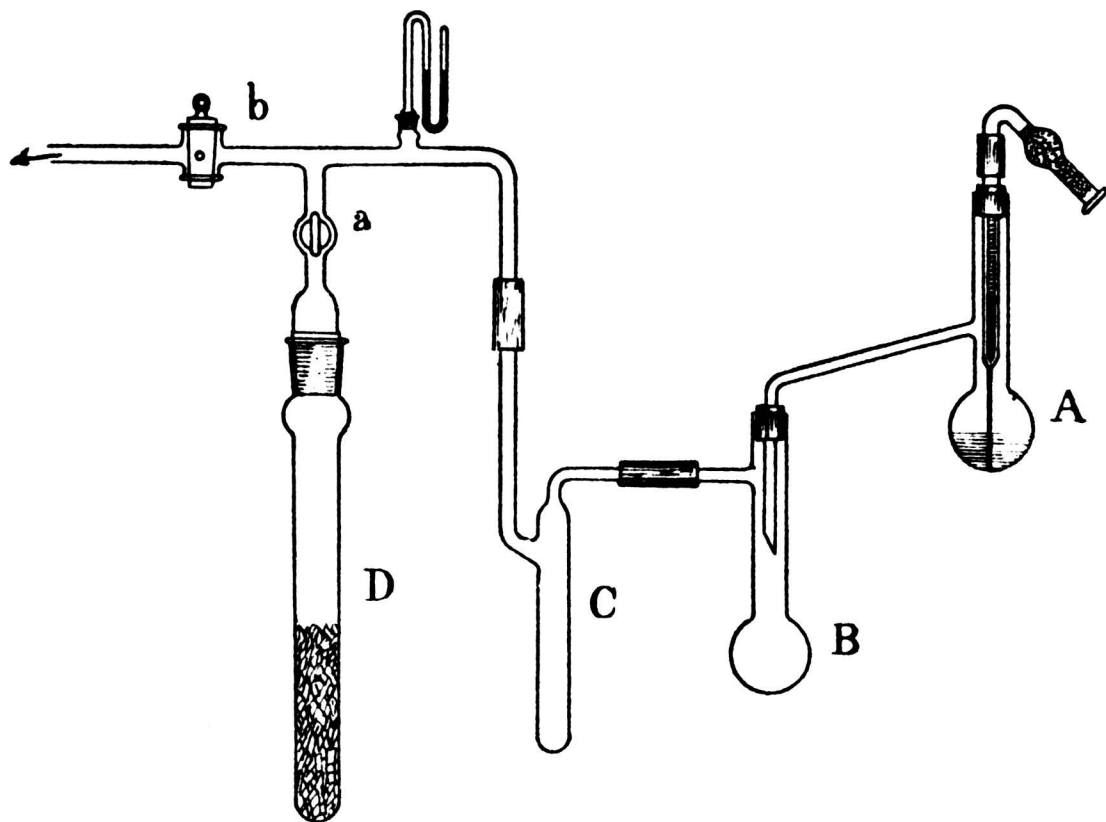
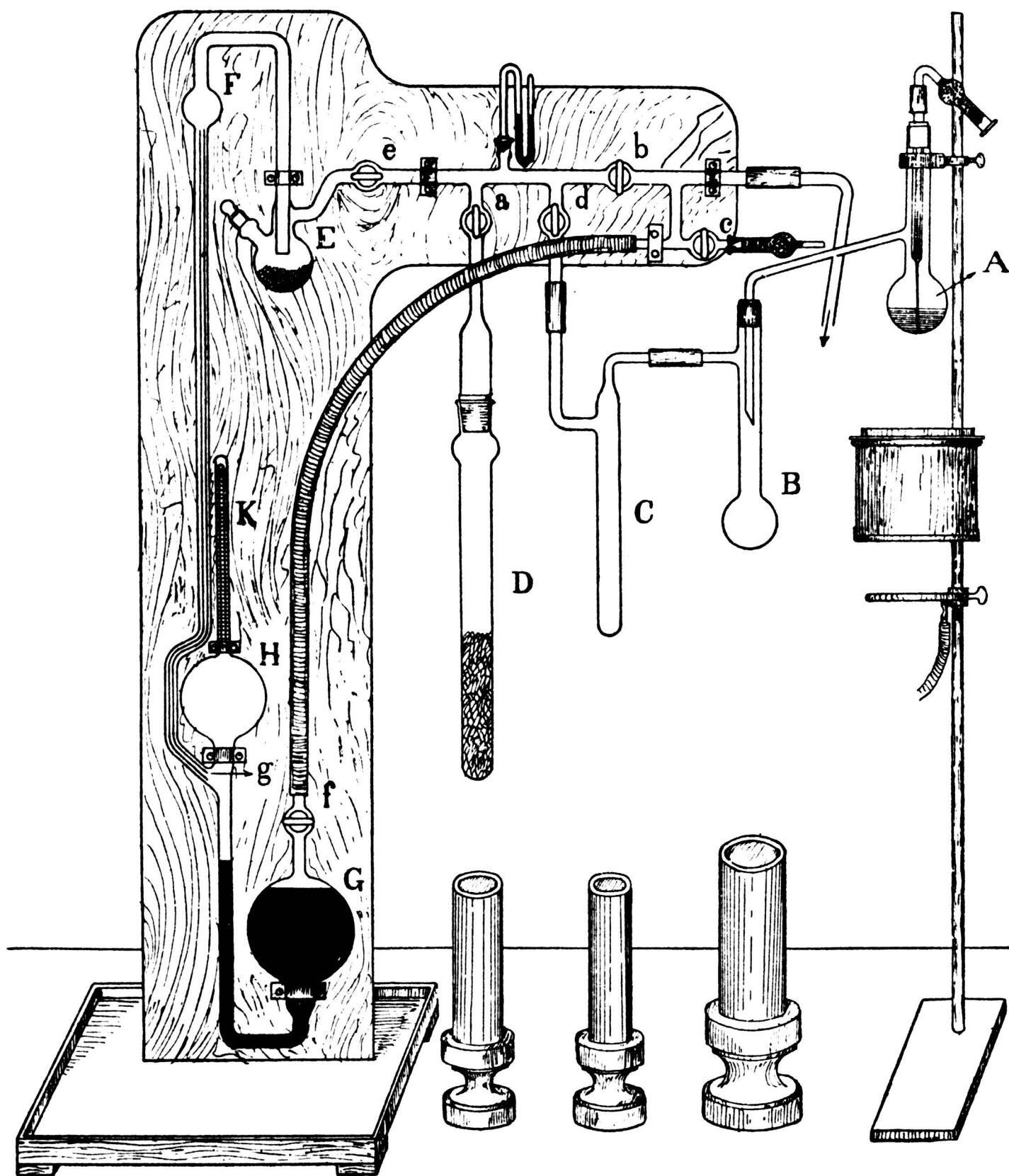


Fig 2.



comprimé jusqu'à un petit volume v . qu'on lit sur le tube capillaire divisé K et si le mercure dans le tube d'à côté se trouve à P m.m. plus haut alors l'air en K a une pression P m.m. + la pression qu'il a dans l'appareil et qui peut être négligée. Si le volume de H + K depuis g est V alors la pression dans l'appareil se calcule par $p = P + \frac{v}{V}$.

Quand on a mesuré la pression on évacue au moyen de la trompe dans la direction de la flèche, on ouvre après quelque temps f et on le ferme quand le mercure est rentré dans G. On peut plus tard répéter la mesure.

L'élargissement F sert à empêcher que le mercure se projette en E quand par mégarde on ouvre trop brusquement f .

V de mon appareil mesurait 315 c.c.; il était très facile de déterminer des pressions au dessous de 0.001 m.m. et une fois même je l'ai trouvée à quelques millièmes de m.m.

La manipulation de cet appareil est très facile.

Leide, Juillet 1907.

*Laboratoire de Chimie organique
de l'Université.*

Sur quelques dérivés de l'acide undécylénique.

PAR M. J. TH. BORNWATER.

L'acide undécylénique fut préparé par la distillation de l'huile de ricin sous pression réduite selon KRAFFT ¹⁾; il distilla sous 17 m. m. à 169°.

H. NOERDLINGER ²⁾ mentionne en passant que l'éther méthyl-ique est un liquide incolore, non soluble dans l'eau, ayant l'odeur des coings, bouillant à 248° (760 m. m.) et que l'éther éthylique ressemble au précédent et bout à 259° sous pression ordinaire, mais il n'indique pas comment il les a obtenus. L'éther éthylique avait déjà été préparé par W. H. PERKIN ³⁾ en saturant une solution alcoolique de l'acide avec du gaz chlorhydrique. L'éther-sel fut séparé par addition d'eau, purifié par dissolution dans l'éther, lavé avec du carbonate de sodium, séché par du carbonate de potassium et distillé. PERKIN relate que l'éthérification se fait très facilement de sorte qu'il n'est pas nécessaire de prolonger le contact de l'acide chlorhydrique. Il donne le point d'ébullition de 263°.5—265°.5 (corr.); le poids spéc. $\frac{15^\circ}{15^\circ} = 0.88271$ $\frac{25^\circ}{25^\circ} = 0.87658$. Il l'a analysé et GLADSTONE en a déterminé l'indice de réfraction à 23° pour lequel il a trouvé $\mu_D = 1.4449$.

¹⁾ Ber. d. D. ch. G. 10. p. 2035.

²⁾ Ber. d. D. ch. G. 23. p. 2357.

³⁾ J. Chem. Soc. 49. p. 206.

J'ai préparé les deux éthers en suivant la méthode dont PERKIN s'est servi et j'ai trouvé pour l'undécylénate de méthyle le point d'éb. à $249^{\circ}.5-250^{\circ}$ sous 780 m. m.; le point de fusion à $-27^{\circ}.5$; le poids spéc. déterminé à l'aide d'une balance de WESTPHAL à 15° , à 0.889; l'indice de réfraction, trouvé avec un réfractomètre de PULFRICH à différentes températures, tant en montant de $11^{\circ}.2$ à 25° qu'en descendant de 25° à 15° est indiqué dans le tableau suivant:

Temp.	n_D	Temp.	n_D
$11^{\circ}.2$	1.44301	19°	1.43968
12°	1.44250	20°	1.43928
13°	1.44210	21°	1.43888
14°	1.44169	22°	1.43848
15°	1.44129	23°	1.43808
16°	1.44088	24°	1.43767
17°	1.44049	25°	1.43727
18°	1.44009		

L'undécylénate d'éthyle distilla sous 780 m. m. de $263^{\circ}-263^{\circ}.5$; son poids spéc. fut trouvé 0.881 à 15° , son point de fusion à $-37^{\circ}.5$.

En 1898 Mademoiselle ELNA BJÖRKMAN ¹⁾ a obtenu l'amide de l'acide undécylénique en ajoutant, goutte à goutte, le chlorure brut de l'acide préparé par le trichlorure de phosphore et l'acide undécylénique à la température ordinaire, à une solution aqueuse d'ammoniaque. Le produit brut fut traité d'abord avec une lessive de soude caustique de 2 % puis dissout dans l'alcool, précipité par l'eau, deux fois et séché. Le pt. de fusion était situé à $84^{\circ}.5-85^{\circ}.5$.

Je l'ai préparé de la même façon et j'ai recristallisé l'amide dans l'eau chaude, d'où elle se cristallise en plaques très minces du pt. de fusion 85° .

¹⁾ Ber. d. D. ch. G. 31. p. 2349. Communiqué par OSSIAN ASCHAN.

La méthylamide et la diméthylamide n'étant pas connues je les ai préparées aussi.

Cinq grammes de l'acide et deux de trichlorure de phosphore furent agités ensemble à la température ordinaire jusqu'à ce que l'acide phosphoreux se fût séparé. On peut alors decanter le chlorure brut que j'ai ajouté ensuite par gouttes à une solution aqueuse de méthylamine. La méthylamide se sépare en petites plaques cristallisées, blanches que j'ai traitées et purifiées comme l'amide. Recristallisée de l'eau chaude dans laquelle elle se dépose sous forme de fines plaques cristallisées, son point de fusion fut trouvé à 46°.

L'analyse élémentaire donna le résultat suivant:

0.1887 gr. donnèrent 0.2023 gr. CO_2 et 0.1991 gr. H_2O

0.1595 gr. donnèrent 10.2 c.c. d'Az. à 17° et 752 m. m.

Donc trouvé: 72.94 % C, 11.81 % H, 7.31 % Az

Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{OAz}$: 73.01 % C, 11.75 % H, 7.12 % Az

C'est donc la monométhylamide de l'acide undécylénique. Son point de fusion est, ainsi que c'est d'ordinaire le cas, plus bas que celui de l'amide ¹⁾.

Pour préparer la diméthylamide j'ai pris une solution étiérée du chlorure brut préparé avec cinq grammes de l'acide undécylénique. A 2.02 gr. de chlorhydrate de diméthylamine dissous dans 25 c.c. d'eau avec 14 c.c. d'une solution de potasse caustique contenant 97.17 mgr. par c.c. on ajouta la moitié de la solution éthérée du chlorure et le mélange fut agité jusqu'à la disparition de la réaction alcaline. Puis on ajouta 7 c.c. de la susdite solution de potasse et le quart de la solution éthérée du chlorure; on agita de nouveau jusqu'à disparition de la réaction alcaline, ensuite on ajouta 3.5 c.c. de la solution potassique et la huitième partie de la solution éthérée du chlorure, et ainsi de suite, jusqu'à ce que tout le chlorure fût ajouté et que

¹⁾ Ce Rec. 16. p. 137. A. P. N. FRANCHIMONT.

son odeur pénétrante ne fût plus perceptible. La solution étherée contenant la diméthylamide fut séparée du liquide aqueux, séchée par le sulfate de sodium anhydre et distillée. Le résidu fut distillé dans le vide; la majeure partie passa à la température de 186° — 187° sous 20 m.m. de pression; redistillée elle passa sous la même pression à $186^{\circ}5$. C'était un liquide incolore qui ne se congela pas dans un mélange de glace et de sel; cependant à une température un peu plus basse il se solidifia et son point de fusion fut trouvé à $-16^{\circ}5$. Sa densité déterminée à l'aide d'un petit pycnomètre fut trouvée $D_{\frac{18^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.89278$.

L'analyse élémentaire donna le résultat suivant:

0.1751 gr. donnèrent 0.4737 gr. CO_2 et 0.1876 gr. H_2O

0.1689 gr. donnèrent 9.9 c.c. d'Az. à 14° et 756 m.m.

Donc trouvé: 73.78 % C, 11.96 % H, 6.82 % Az

Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{OAz}$: 73.85 % C, 11.93 % H, 6.65 % Az

C'est donc la diméthylamide de l'acide undécylénique, dont le point de fusion est plus bas que celui de la monométhylamide.

Leide, Juillet 1907.

*Laboratoire de Chimie organique
de l'Université.*

L'heptylate mercurique.

PAR M. J. TH. BORNWATER.

A mon su ce sel n'a jamais été décrit. Je l'ai obtenu en agitant pendant quelques jours huit grammes d'acide heptylique normal pur avec 200 c. c. d'eau et six grammes d'oxyde mercurique jaune, jusqu'à ce que ce dernier ait disparu complètement et qu'il se soit formé à sa place le sel mercurique blanc qu'on peut séparer par filtration, et sécher. Ce sel, qui est peu soluble dans l'eau, se dissout dans l'alcool éthylique, l'éther, le chloroforme, et facilement dans l'alcool méthylique, d'où il cristallise en de brillantes plaques nacrées. Cependant la solution dans tous ces dissolvants, même à froid, se décompose assez vite et dépose de l'oxyde de mercure, le moins dans l'alcool méthylique et le chloroforme. La présence d'un peu d'acide heptylique libre dans la solution empêche la décomposition; il est donc recommandable d'ajouter un peu d'acide si l'on veut le recristalliser p. e. dans l'alcool méth lique chaud. L'heptylate mercurique fond à 106°.5.

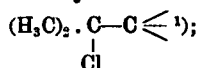
J'ai dosé le mercure sous forme de sulfure. 0.1798 gr. ont donné 0.0864 gr. de sulfure, donc trouvé 43.60 % de Hg, calculé 43.65 %.

Comme plusieurs sels mercuriques d'acides organiques donnent des sels doubles avec le chlorure mercurique (voir entre autres Ce Rec. 26. p. 214 A. D. Donk) je me suis donné beaucoup de peine pour obtenir un pareil sel double avec l'heptylate mercurique mais je n'ai pas réussi.

Leide, Juillet 1907.

*Laboratoire de Chimie organique
de l'Université.*

**Sur diverses synthèses réalisées à l'aide de composés
renfermant le système chlorocarboné**



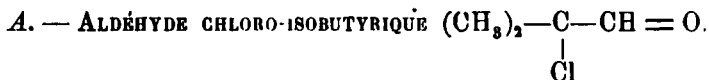
PAR. M. LOUIS HENRY.

Le principe fondamental de la stabilité des édifices moléculaires est, en général, respecté au milieu des réactions d'ordre divers que subissent les composés carbonés. Il est cependant des cas où il n'est pas possible de se refuser à admettre une transposition intramoléculaire dans les rapports de combinaison de certains des éléments atomiques constituant la molécule totale. Mais les exemples de ce fait important sont, à mon sens, moins nombreux qu'on ne serait tenté de le croire.

Je me propose d'examiner dans cette note diverses réactions synthétiques qui, à ne les considérer que d'une manière superficielle, dans leur point de départ et dans leur résultat, pourraient faire croire à des transpositions de ce genre. En les suivant à ma suite d'une manière attentive, on voudra bien admettre avec moi, je pense, que cette interprétation doit être écartée. Il s'y passe, en effet, des réactions successives, intermédiaires, qui, pour n'apparaître pas au dehors

¹⁾ Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n^o. 3, pp. 162—189, 1907.

ostensiblement, n'en sont pas moins réelles. Leur multiplicité donne, à mon sens, à ces processus chimiques, un intérêt d'un genre spécial.



Au cours d'études poursuivies depuis longtemps déjà, pour démontrer expérimentalement les modifications que subissent, dans leurs aptitudes réactionnelles, les radicaux fonctionnels des composés carbonés de la part d'autres radicaux coexistant dans la molécule totale, j'ai constaté que le chlore du complexe $\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{smallmatrix} > \text{CCl}-$ du chloro-isobutyrate d'éthyle

$\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{smallmatrix} > \text{CCl}-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ se comporte vis-à-vis des réactifs halo-magnésiens, R. Mg. X, et notamment vis-à-vis du méthyl-bromure de magnésium $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br}$, autrement que le chlore des complexes $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$ et $\text{H}_3\text{C}-\text{CHCl}-$ des éthers de l'acide chloro-acétique $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ et α chloro-propionique $\text{H}_3\text{C}-\text{CHCl}-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Ces éthers ne sont atteints que dans le composant $\text{OC}-\text{OC}_2\text{H}_5$ et fournissent

les chlorhydrines alcools tertiaires $\text{ClCH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{C}} \begin{smallmatrix} < \text{CH}_3 \\ < \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ et

$\text{CH}_3-\text{CHCl}-\underset{\text{OH}}{\text{C}} \begin{smallmatrix} < \text{CH}_3 \\ < \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$; du chloro-isobutyrate d'éthyle

$(\text{CH}_3)_2-\text{CCl}-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ on obtient au contraire le pentaméthyl-éthanol de BUTLEROW $(\text{H}_3\text{C})_3-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{C} \cdot (\text{CH}_3)_2$ ¹⁾,

comme si le groupement éther haloïde $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CCl}$ avait été affecté en même temps que le groupement éther sel $\text{OC} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

¹⁾ Voir Bulletin de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), 1906, p. 256. — Ce Recueil XXVI p. 84.

Cela étant, je pouvais m'attendre à ce que l'aldéhyde chloro-isobutyrique, dans les mêmes conditions, me fournirait l'alcool pinacolique de FRIEDEL $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$, le même que celui qui correspond à l'hydrogénation de la pinacolone $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$. Cette synthèse nouvelle, d'un composé qui a suscité tant de discussions, offrait trop d'intérêt pour ne pas la tenter. J'ai eu à ma disposition, pour la réaliser, 45 grammes d'aldéhyde chloro-isobutyrique $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CCl}-\text{CH}=\text{O}$, que M. A. BROCHET, son auteur, a bien voulu me remettre. Il m'est agréable de le remercier ici de sa libéralité.

Après un essai préliminaire satisfaisant, fait avec 10 grammes d'aldéhyde, les 35 grammes restants de ce composé ont été mis en réaction.

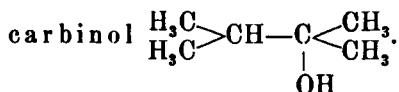
Leur dissolution dans l'éther a été introduite petit à petit dans la solution étherée du méthyl-bromure de magnésium $\text{H}_3\text{C}-\text{Mg}.\text{Br}$; 20 grammes de métal, donc un léger excès, avaient servi à constituer celle-ci. Il s'agissait d'atteindre tout à la fois le composant aldéhydique $\text{HC}=\text{O}$ et le composant éther haloïde tertiaire

$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{H}_3\text{C} > \text{C} - \text{Cl} \\ | \end{array}$$

L'addition de la liqueur aldéhydique détermine un assez sensible échauffement. La masse liquide a été abandonnée à elle-même pendant toute une nuit, à la température ordinaire. Elle est restée homogène. On l'a chauffée ensuite au bain d'eau pendant quelque temps. L'expulsion successive de l'éther n'a déterminé dans la masse aucune modification, sinon le dépôt de quelques cristaux, mais pas la formation de deux couches. L'opération a été continuée selon le mode habituel, et le produit alcoolique, qui devait s'être formé, a été entraîné par un courant de vapeur d'eau. L'addition de fragments de K_2CO_3 fondu au liquide distillé en a séparé une couche liquide surnageante. 106.5 d'aldéhyde chloro-isobutyrique correspondent à 102 d'alcool en C_6 , $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$; on en a recueilli 18 grammes, ce qui correspond à un rendement de 53 %.

Soumis à la distillation, ce liquide a passé en majeure partie de 118° à 121°--122°, sans rien au delà. Il ne renferme pas de chlore et exhale une odeur assez analogue à celle de l'alcool pinacologique de FRIEDEL; aussi, j'ai cru au premier abord que la synthèse en avait été réalisée dans cette réaction, comme celle du penta-méthyl-éthanol à l'aide du chloro-isobutyrate d'éthyle dans les mêmes conditions.

Il n'a pas fallu longtemps pour me faire abandonner cette prévision. L'alcool ainsi formé est le diméthyl-isopropyl-



L'acide chlorhydrique fumant et le chlorure d'acétylène établissent, en effet, comme je l'ai fait voir ¹⁾, une différence radicale entre les deux alcools isomères en C₆, l'un secondaire, HC(OH)—, l'alcool de FRIEDEL, l'autre tertiaire, —C<, l'alcool de PAWLOW, si rapprochés l'un

$$\begin{array}{c} \text{OH} \end{array}$$

de l'autre par leurs propriétés extérieures, et notamment par leurs points d'ébullition respectifs, 120°—121° et 117°—118°, sous la pression ordinaire.

Introduit dans l'acide chlorhydrique fumant, l'alcool obtenu s'y dissout, mais d'une manière très passagère; bientôt après, il s'en sépare sous forme d'une couche insoluble surnageante qui est son éther chlorhydrique (H₃C)₂CH—CCl(CH₃)₂.

10 grammes de cet alcool ont servi à constater comment il se comporte avec le chlorure d'acétylène. On a pris 8 grammes de celui-ci. Les deux liquides se dissolvent d'abord l'un dans l'autre, en s'échauffant progressivement, jusqu'à l'ébullition de la masse à la fin. Ce n'est qu'alors qu'il se dégage quelque peu de gaz chlorhydrique. Versée dans l'eau froide, cette

¹⁾ Bull. de l'Acad. roy de Belgique (Classe des sciences), 1906, p. 261. — Ce Recueil XXVI p. 89.

masse liquide se dissout en partie; il se sépare une couche liquide surnageante qui, à la distillation, laquelle commence vers 80°, se montre constituée d'un mélange de tétraméthyl-éthylène $\text{CH}_3 > \text{C} = \text{C} < \text{CH}_3$, éb. 73°—74° et du

chlorure tertiaire $\text{H}_3\text{C} > \text{CH} - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{C}}} < \text{CH}_3$, éb. 111°—113°.

Tout avait passé avant 118°. L'acétate pinacolique $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{C} - \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) - \text{CH}_3$, fait directement, dans les mêmes conditions, bout, comme je l'ai fait connaître ¹⁾, à 143° sous la pression ordinaire.

J'ajouterai encore qu'il n'a pas été possible de déterminer la congélation de cet alcool, suffisamment refroidi, par l'introduction d'une parcelle cristalline de l'alcool pinacolique de FRIEDEL, lequel, comme on le sait, prend aisément l'état cristallin et fond vers 4°.

A ne considérer la réaction que dans son point de départ et son résultat, et se rappelant la formation du pentaméthyl-éthanol $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{C} - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{CH}_3)_2$ dans les mêmes

conditions, on pourrait croire qu'il s'est formé réellement, dans les circonstances que je viens de rapporter, mais provisoirement, de l'alcool-pinacolique secondaire $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$, qui, par une transformation isomérique interne, a passé à l'alcool tertiaire, le diméthyl-isopropyl-carbinol $(\text{H}_3\text{C})_2 - \text{CH} - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{CH}_3)_2$. Les

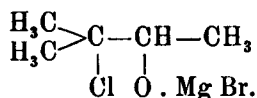
exemples d'isomérisation de ce genre ne sont, en effet, pas rares dans le noyau hexa-carboné C_6 ramifié, mais cette interprétation s'évanouit bien vite devant cette simple constatation que les alcools eux-mêmes, de même que leurs

¹⁾ Voir Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences) 1906, p. 547.

éthers à acides gras, sont stables; leur isomérisation, et notamment la transformation du secondaire en tertiaire, ne se réalise, autant du moins que la science actuelle nous l'enseigne, que par leurs éthers haloïdes. Or, à aucun moment de la réaction que je viens d'exposer, il n'existe d'éther pinacolique haloïde secondaire de la formule $(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C—CHX'—CH}_3$, susceptible de s'isomériser en son correspondant tertiaire $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CCl—CH}(\text{CH}_3)_2$, lequel, au cours de ces manipulations et notamment sous l'action de l'eau, passerait à l'alcool tertiaire, le diméthyl-isopropyl-carbinol $(\text{H}_3\text{C})_2\text{—CH—C(OH)—}(\text{CH}_3)_2$.

La formation de cet alcool doit donc être cherchée ailleurs; elle se trouve dans une série de réactions successives qui, pour n'apparaître pas au dehors, n'en ont pas moins une existence réelle. La voici telle que les faits autorisent à l'admettre:

a) Le produit immédiat de la réaction de l'aldéhyde chloro-isobutyrique sur le méthyl-bromure de magnésium est incontestablement celui qu'exprime la formule:

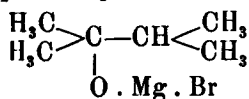


b. Le complexe $\text{—}\underset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{—}\underset{\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br}}{\text{C}}\text{—}$ est l'équivalent de celui

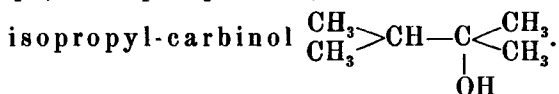
qui, dans les chlorhydrines des glycols continus, soumises à l'action des alcalis caustiques, se transforme en celui de leurs oxydes $\text{—}\underset{\text{O}}{\text{C}}\text{—}\text{C—}$. Il résulte donc de là, en même

temps que du chloro-bromure de magnésium $\text{Cl} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br}$, de l'oxyde de triméthyl-éthylène $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{C} - \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$.

c) Cet oxyde s'ajoute à une molécule du composé bromométhyl-magnésien présent pour constituer l'assemblage



qui, décomposé par l'eau, aboutit finalement au diméthyl-



Voici des faits qui prouvent que cette interprétation correspond à la vérité des choses:

1°. Soumis à l'action directe du méthyl-bromure de magnésium, l'oxyde de triméthyl-éthylène $(\text{H}_3\text{C})_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$

$-\text{CH}_3$ ¹⁾ fournit du diméthyl-isopropyl-carbinol $(\text{H}_3\text{C})_2 \cdot \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} | \\ \text{OH} \end{array} - (\text{CH}_3)_2$. On a fait l'expérience suivante:

10 grammes d'oxyde, éb. 74°—75°, ont été mis en réaction. Leur introduction, en solution étherée, dans la solution méthyl-magnésienne détermine une réaction vive et énergique. Le liquide reste homogène. Après l'expulsion de l'éther, en chauffant dans un bain d'eau porté à la fin jusqu'à l'ébullition, il est resté une masse pâteuse, presque solide, que l'on a soumise au traitement habituel, en employant exclusivement de l'eau, sans acide. Le produit alcoolique formé a été entraîné par un courant de vapeur d'eau; le carbonate K_2CO_3 l'a fait sortir du liquide distillé, sous forme de couche surnageante.

Ce liquide, après dessiccation, a été distillé et a passé en presque totalité à 118°—119°, sous la pression ordinaire. C'était du diméthyl-isopropyl-carbinol, comme l'action de l'acide chlorhydrique l'a démontré. On en a recueilli ainsi 4 grammes, ce qui correspond à un rendement de 30 %.

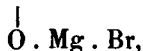
Il n'a pas été possible, faute d'oxyde d'amylène, de renouveler l'opération dans de meilleures conditions.

¹⁾ Cet oxyde a été fait par l'action de la potasse caustique sur la mono-chlorhydrine amylénique $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CHCl} \\ \diagdown \text{OH} \end{array} - \text{CH}_3$, produit

elle-même de la réaction de $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br}$ sur le chloro-propionate d'éthyle $\alpha\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$.

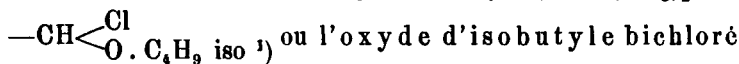
2°. Lorsque la réaction intramoléculaire, à la suite de laquelle se produit l'oxyde amylénique $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$

—CH₃ n'est pas possible, du chef de l'absence du composant —HC— la réaction suit un autre cours et l'on



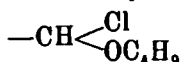
n'obtient pas d'alcool en C₆ tertiaire. Dans certains cas même, le composant primitif (CH₃)₂ . C—Cl persiste dans

le produit. Voici les faits constatés dans la réaction, non plus de l'aldéhyde chloro-isobutyrique elle-même, mais de son éther chloro-oxy-isobutylique (CH₃)₂CCl



1.2 aldéhydique.

a) Réaction du méthyl bromure de magnésium sur l'oxyde d'isobutyle bichloré 1.2 aldéhydique (H₃C)₂—CCl



41 grammes de cet éther, dissous dans l'éther ordinaire, ont été mis en réaction. On y introduit petit à petit la solution étherée magnésienne, une molécule aussi. La réaction est vive et il se produit des flocons blancs. A la fin, la masse liquide se sépare en deux couches. L'addition de l'eau ne dégage qu'une quantité de chaleur insignifiante. On suit le mode de traitement habituel. Lors de la distillation de la couche étherée, après l'expulsion de l'éther, le thermomètre monte vite vers 160°—165°, pour s'arrêter à la fin vers 190°. La portion principale du produit passe entre 175° et 185°. On en retire, après rectification, un produit passant à 178°—179° sous la pression de 774 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

¹⁾ Ce composé, éb. 195°, s'obtient aisément dans l'action si nette du chlore sur l'alcool isobutylique. Voir le remarquable travail de M. A. BROCHET intitulé: Action du chlore sur les alcools (Annales de Chimie et de Physique, t. X [7^e série], p. 289, année 1897).

magnésien lui-même. C'est ce qui arrive alors que l'on fait tomber successivement la solution étherée de l'oxyde d'isobutyle bichloré dans la solution étherée du méthylbromure de magnésium.

On a employé deux molécules de celui-ci pour une de l'éther isobutylique bichloré dissous dans deux fois son volume d'éther ordinaire.

La réaction s'établit vivement et l'addition par portions de la solution de l'oxyde d'isobutyle bichloré détermine chaque fois l'ébullition de l'éther. Le liquide se sépare en deux couches. On a chauffé à l'ébullition, pendant quatre heures environ, la masse liquide dans un appareil à reflux et l'on a chassé alors l'éther par une distillation au bain d'eau. Pendant celle-ci, le liquide mousse fortement. L'addition de l'eau au produit restant a déterminé l'apparition d'une couche liquide surnageante, après une effervescence vive de CH_4 , produit de la destruction de l'excès du composé magnésien. Après quelques fractionnements, la presque totalité du produit a passé à $160-161^\circ$ sous la pression de 741 millimètres.

Ayant constaté que le chlore faisait défaut dans ce produit, j'ai pu croire tout d'abord avoir obtenu le dérivé oxyisobutylique de l'alcool pinacologique de FRIEDEL, produit répondant à la formule $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3$. Je dirai même



que c'est dans le but d'obtenir cet éther mixte que cette réaction a été réalisée à l'origine. Mais il a fallu bien vite renoncer à cette supposition lorsque j'ai eu reconnu que le corps était un composé non saturé, susceptible d'addition au brome. Je me suis rappelé, en outre, que dans une circonstance analogue, les éthers tétrachlorés d'ordre aldéhydique, c'est-à-dire les dérivés

chloro-oxy-alkylés du chloral $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{OCH}_3 \end{array}$, OC_2H_5 ,

etc., avaient fourni avec les composés méthyl-halo-

magnésiens ¹⁾, non pas les éthers mixtes de l'isopropanol trichloré $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3$, comme on devait s'y attendre,



mais des dérivés oxy-alkylés non saturés, se rattachant au propylène bichloré $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, et exprimés par la formule $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$. Une molécule d'acide HCl a



été éliminée du produit direct de la réaction du composé magnésien aux dépens du système bicarboné $\text{Cl}_2\text{C}-\text{CH}-$



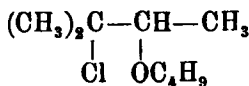
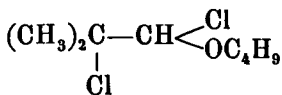
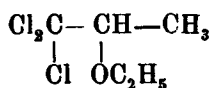
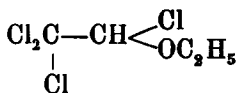
Il en est de même dans le cas présent, le système $(\text{CH}_3)_2\text{C}-$



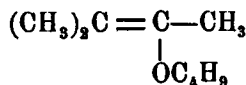
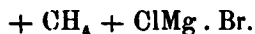
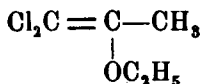
équivalant au composant $\text{Cl}_2\text{C}-$ de chloral et les éthers



tétrachlorés d'ordre aldéhydique qui lui correspondent.



d'où $-\text{HCl}$



¹⁾ Voir le mémoire du Père VITORIA S. S., Sur l'isopropanol trichloré 1.1.1, dans les Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), 1901, pp. 1087 et suivantes. — Ce Recueil XXIV p. 265.

On voit que le parallélisme est complet.

Ce produit dérivé de l'éther isobutylique bichloré $(\text{CH}_3)_2\text{C}-$
 Cl

$\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{smallmatrix}$ n'est autre que le dérivé oxyisobutylique correspondant au triméthyl-éthylène et répondant à la formule $\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{smallmatrix} > \text{C} = \text{C} - \text{CH}_3$.
 OC_4H_9

Ce corps constitue un liquide incolore à odeur très forte, rappelant celle des composés pinacoliques. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les dissolvants ordinaires: l'alcool, l'éther, la pétroléine, le chloroforme, etc.

Il bout sous la pression ordinaire, sans décomposition, à $160^\circ-161^\circ$, toute la colonne mercurielle dans la vapeur. Sa densité de vapeur, déterminée par la méthode de V. MEYER, la volatilisation étant opérée à 207° , a conduit à 4.70, alors que la formule correspond à 4.90. En voici les données:

Substance	Ogr864
Volume de l'air déplacé . .	15cc,1
Température.	11°
Pression barométrique . . .	740mm

A 20° , la densité de ce corps est 0.7952 et son indice de réfraction, déterminé dans l'appareil de PÜLFERICH, 1.41692, ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire égal à 44.77, alors que la formule correspond à 43.11.

Ce produit se combine aisément avec le brome, en donnant un composé solide, cristallin, sublimable en tube ouvert, sans subir au préalable la fusion. C'est le propre des composés renfermant le système halo-carboné en double $\begin{smallmatrix} & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \end{smallmatrix} > \text{C} \cdots \text{C} < \begin{smallmatrix} & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \end{smallmatrix}$.

Ce composé, ainsi que ses dérivés, fera l'objet d'un travail spécial.

Avant de passer à un autre objet, j'exposerai la réaction du méthyl-bromure de magnésium sur l'aldéhyde chloroisobutyrique.

12 grammes de celle-ci ont été consacrés à la réaliser. Dans sa solution étherée, refroidie dans de l'eau glacée, on a introduit la solution étherée du composé magnésien, une molécule.

Le liquide se sépare en deux couches. Ayant chassé l'éther par distillation, l'opération a été continuée selon le mode habituel.

La distillation a séparé le produit formé en trois portions:

- a) Une portion notable passant de 110° à 120°;
- b) Une portion moindre vers 140°;
- c) Et enfin une dernière portion, à peu près d'égale volume à la seconde vers 160°—165°, point qui marque la fin de la distillation.

La portion *a*, la plus notable, est, cette fois encore, du diméthyl-isopropyl-carbinol $(H_3C)_2 \cdot C \begin{array}{c} \text{—CH—} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$; les por-

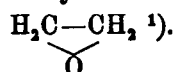
tions *b* et *c* sont respectivement la chlorhydrine amy-lénique $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > C(OH) \text{—CHCl—CH}_3$ et la bromhydrine

amylénique $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > C(OH) \text{—CHBr—CH}_3$. Leurs points d'ébullition et la réaction de la solution argentique les caractérisent suffisamment.

Le diméthyl-isopropyl-carbinol est le produit normal, régulier en quelque sorte, de la réaction, et sa formation se rattache, comme je l'ai expliqué plus haut, à la formation préalable de l'oxyde d'amylène $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > C \begin{array}{c} \text{—CH—} \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_3$.

Quant à la chlorhydrine et à la bromhydrine, elle est due à la réaction de cet oxyde sur le chloro-bromure de magnésium $Cl \cdot Mg \cdot Br$, produit immédiat de la réaction du composé magnésien, en présence de l'eau. M. GRIGNARD a parfaitement exposé la formation de produits accessoires de cette nature, à l'occasion de la réaction de

l'éthyl-bromure de magnésium sur l'oxyde d'éthylène



Quel que soit donc l'ordre de présentation du réactif magnésien sur l'aldéhyde chloro-isobutyrique, le produit normal de la réaction est le même, comme le mécanisme de sa formation.

A la formation du diméthyl-isopropyl carbinol par la réaction du méthyl-bromure de magnésium $\text{CH}_3 \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br}$ sur l'aldéhyde chloro-isobutyrique $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}=\text{O}$, on peut rattacher, ce me semble, la



production de ce même alcool tertiaire dans une réaction d'un genre extraordinaire, restée jusqu'ici sans explication. J'ai en vue la synthèse du diméthyl-isopropyl-carbinol par la réaction du zinc-méthyle $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ en excès sur le chloral anhydre, à la suite d'un contact prolongé. Ce fait a été constaté, il y a environ vingt-cinq ans, par un chimiste russe, B. RIZZA ²⁾. Deux molécules de chloral et cinq de zinc-méthyle sont restées en présence pendant plusieurs mois. Je rappellerai à cette occasion qu'à l'inverse du zinc-éthyle, le zinc-méthyle n'exerce sur les aldéhydes aucune action réductrice ou, pour parler plus clairement, hydrogénante.

Où pouvait s'attendre à voir se former dans cette réaction, et c'est dans ce but, je crois, qu'elle avait été instituée, l'alcool pinacologique secondaire de FRIEDEL $(\text{H}_3\text{C})_3 \cdot \text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$.

Grâce à l'intensité de son aptitude réactionnelle, le zinc-méthyle a dû réagir, au cours du temps, sur le composant

¹⁾ Voir son mémoire: Comptes rendus, etc., t. CXXXVI, p. 1260, mai 1903.

²⁾ Bulletin de la Société chimique de Berlin, t. XV, p. 358, année 1882. Jahresbericht, etc. pour 1882, p. 1042.

CCl_3 , sur un, puis sur deux de ces trois atomes de chlore.

Le fait n'est pas sans exemple: on sait que l'acétonitrile trichlorée $\text{CCl}_3\text{—CN}$, qui se rapproche, sous divers rapports, du chloral $\text{CCl}_3\text{—CH=O}$, fournit, quand on la chauffe avec les alcoolates alcalins, successivement des dérivés mono et bi-oxy-alkylés $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})\text{Cl}_2\text{C—CN}$ et $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{ClC—CN}^1$.

Au moment où le système $(\text{CH}_3)_2\text{ClC—}$ a existé, il s'est trouvé en présence du complexe aldéhydique formé auparavant —HC—CH_3 . Il s'est ainsi constitué un assem-

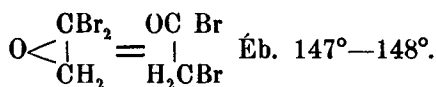


blage moléculaire du même genre que celui qui résulte de l'action du méthyl-bromure de magnésium $\text{CH}_3\text{—Mg} \cdot \text{Br}$ sur l'aldéhyde chloro-isobutyrique. La réaction a dû se poursuivre dans le même sens pour aboutir au même résultat final.

Si l'on se rappelle les phénomènes remarquables signalés d'abord par DEMOLE²⁾, quant aux rapports de l'oxygène avec divers dérivés poly-halogénés de l'éthylène, il est possible de donner à la réaction de RIZZA une autre interprétation qui, peut-être, est la vraie.

Ces dérivés poly-halogénés s'ajoutent à l'oxygène et à la suite d'une transposition atomique, le système $\begin{array}{c} >\text{C}=\text{C}< \\ | \\ \text{O} \end{array}$

se transforme en donnant, par un de ses atomes de carbone, naissance au chaînon COCl ou COBr . Un des cas les plus simples nous est fourni par l'éthylène bibromé dissymétrique $\text{H}_2\text{C}=\text{CBr}_2$, qui se transforme par oxydation directe en bromure d'acétyle monobromé.

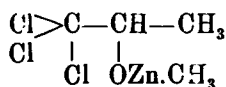


¹⁾ H. BAUER, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXIX, pp. 168 et suivantes (année 1883).

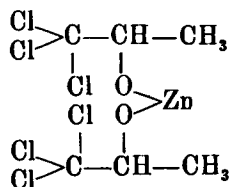
²⁾ *Berichte*, etc., t. XI, p. 316, etc. Année 1878.

Des dérivés chlorés sont dans le même cas. Cela étant, revenons au chloral.

En présence du zinc-méthyle, il se forme, comme je l'ai dit plus haut, passagèrement le composé

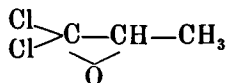


ou bien

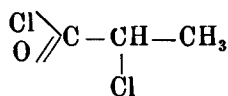


d'où, par la réaction des chaînons $\begin{array}{c} > \text{C} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ et $\begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{O} - \text{Zn} \end{array}$, la

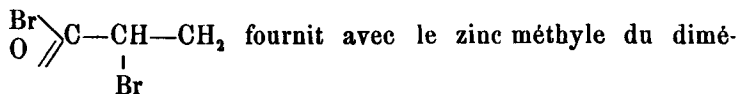
formation transitoire de l'oxyde bichloré



se transposant en



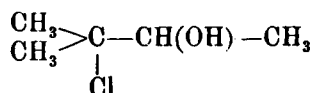
qui est le chlorure de propionyle α chloré. Avec ce composé, on rentre dans le cadre des réactions ordinaires, car on sait déjà que le bromure de propionyle α bromé



thyl-isopropyl-carbinol ¹⁾).

¹⁾ KASCHIRSKY. Cité dans Beilstein, t. I. (3), p. 236.

B. — CHLORHYDRINE AMYLÉNIQUE SECONDAIRE



Cette chlorhydrine résulte de la fixation de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de triméthyl-éthylène $(\text{CH}_3)_2$ — $\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3$. Je m'en occuperai avec d'autres composés

de ce genre dans un travail spécial.

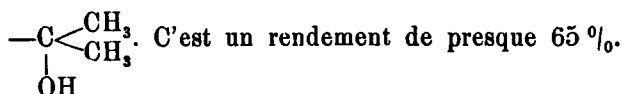
Ce composé ne fait pas, à la vérité, partie des composés α chloro-isobutyriques, mais il en est fort voisin. Comme eux, il renferme le composant dichotomique bi-méthylé, associé au chlore $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{CCl}$ et déjà alcool secondaire,

comme l'alcool pinacologique de FRIEDEL; il fournirait celui-ci si son atome de chlore était susceptible de réagir normalement avec le méthyl-bromure de magnésium et de s'échanger contre un groupement $-\text{CH}_3$. Cette chlorhydrine réalise à moitié la synthèse que j'avais en vue, en partant de l'aldéhyde de BROCHET. Son emploi s'imposait par conséquent, comme le complément des réactions que je viens de relater.

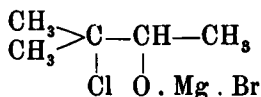
J'ai eu à ma disposition 12 grammes de cette chlorhydrine amylénique, soit $\frac{1}{10}$ de molécule, qui ont réagi sur le méthyl-bromure de magnésium provenant de 5 grammes de ce métal; c'est un peu plus que $\frac{2}{10}$ de molécule.

L'addition de la chlorhydrine à la solution étherée du composé magnésien produit une vive effervescence, sans échauffement notable; le composant alcool $\text{CH}(\text{OH})$ se transforme, en effet, en $\text{CH}(\text{O.Mg.Br})$ en même temps qu'il se dégage CH_4 . La masse liquide s'est séparée en deux couches. Le tout a été laissé en repos et le lende-

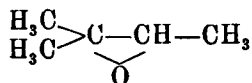
main on a expulsé l'éther au bain d'eau. L'opération a été continuée selon le mode habituel. L'addition de l'eau a constaté que tout le composé magnésien était entré en réaction. Le produit alcoolique qui devait s'être formé, a été entraîné par un courant de vapeur d'eau et expulsé du liquide distillé par K_2CO_3 . Après dessiccation par des fragments de ce sel fondu, l'alcool obtenu, soumis à la distillation, a passé presque totalement de 115° à 120° , sans qu'il restât une quantité de produit qui valût la peine d'être prise en considération. On a recueilli ainsi 6^{gr}5 d'un alcool qui n'est autre que le diméthyl-isopropyl-carbinol $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} > CH$



Il est aisé de s'orienter dans ce processus chimique et de définir la suite des réactions qui s'y sont succédé. Comme je l'ai dit plus haut, le produit immédiatement formé est



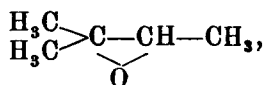
qui a donné naissance à l'oxyde de triméthyl-éthylène



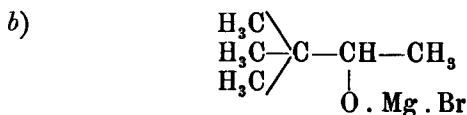
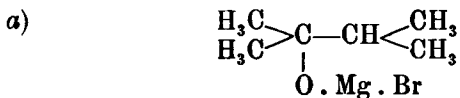
lequel s'est trouvé, sans tarder, en présence du composé magnésien; d'où la réaction que j'ai exposée plus haut. On voit que dans ce composé en C_5 , pas plus que dans les composés en C_4 , le composant $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} > C-Cl$ n'a subi de modification synthétique.

Avant de l'abandonner, je dois revenir sur la réaction d'addition au composé magnésien présentée par l'oxyde de triméthyl-éthylène.

Cet oxyde étant moléculairement dissymétrique, comme l'indique la formule



l'addition des fragments $-\text{CH}_3$ et $-\text{MgBr}$ au complexe $\begin{array}{c} \text{C}-\text{CH}- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ peut se faire de deux manières distinctes, constituant les assemblages



qui, à la suite de l'action décomposante de l'eau, fournissent : le premier, *a*, le diméthyl-isopropyl-carbinol, dont je me suis occupé jusqu'ici; le second, *b*, un alcool secondaire, l'alcool pinacolique de FRIEDEL.

Pour rester strictement dans la vérité des faits constatés expérimentalement, je dirai que la réaction se fait, sinon exclusivement, presque exclusivement dans le premier sens. C'est que l'alcool tertiaire, obtenu dans ces diverses synthèses, me paraît renfermer un composé alcoolique secondaire, et cet alcool ne peut être que de l'alcool pinacolique de FRIEDEL. Alors que le brome attaque si violemment celui-ci, déjà à froid ¹⁾, il se dissout dans son isomère, l'alcool tertiaire, qui n'en est affecté que par un certain échauffement. Or, les divers échantillons d'alcools tertiaires, de diméthyl-isopropyl-carbinol

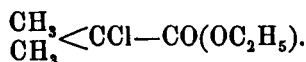
¹⁾ Voir ma note: Du brome comme réactif différentiel des alcools aliphatiques, etc. Bulletin de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), 1906, pp. 424 et suivantes). — Ce Recueil XXVI p. 116.

$(\text{H}_3\text{C})_2-\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-(\text{CH}_3)_2$ obtenu dans les diverses réactions

que j'ai exposées, ont toujours immédiatement réagi avec le brome. Toutefois, si je dois croire qu'ils renfermaient de l'alcool pinacolique, ils n'en pouvaient renfermer que des traces ou tout au moins une quantité fort minime, car, avec le chlorure d'acétyle, — et c'est surtout celui qui provenait de l'aldéhyde chloro isobutyrique que j'ai en vue en ce moment, — ils fournissent un produit qui, soumis à la distillation, passe entièrement en dessous de 120° . On sait que l'éther chlorhydrique tertiaire en C_6 , $(\text{H}_3\text{C})_2.\text{CCl}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, bout à 111° et l'acétate pinacolique $(\text{CH}_3)_3.\text{C}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)-\text{CH}_3$, produit de l'action directe du chlorure d'acétyle sur l'alcool lui-même, à 143° . On conçoit que la distillation fractionnée est impuissante à séparer deux composés bouillant tous les deux vers 120° , l'un un peu plus bas, l'autre un peu plus haut.

Si, comme je tends à le croire, les deux alcools en C_6 , secondaire et tertiaire, se forment simultanément dans ces diverses réactions synthétiques, il faudrait voir là un nouveau et bien curieux exemple de l'application du „principe de partage” aux réactions chimiques, préconisé et mis en lumière à diverses reprises par M. ARTHUR MICHAËL.

C. — ÉTHER CHLORO-ISOBUTYRIQUE



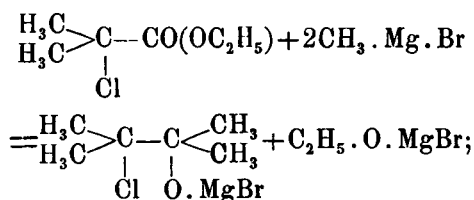
J'ai réalisé, l'an dernier, la synthèse du penta-méthyl-éthanol de BUTLEROW $(\text{H}_3\text{C})_3-\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-(\text{CH}_3)_2$ ¹⁾ en faisant

réagir le chloro-isobutyrate d'éthyle sur le méthyl-bromure de magnésium, et j'ai pu croire à cette époque que le

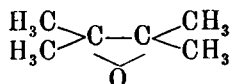
¹⁾ Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), 1906, p. 256. — Ce Recueil XXVI p. 84.

composant $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CCl}-$ avait pris une part directe à l'édification de cette molécule en C_7 , en réagissant lui-même sur le composé méthyl-bromo magnésien en même temps que le composant éther sel $-\text{OC}(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Il n'est plus possible d'admettre aujourd'hui cette interprétation. Le cours de cette réaction synthétique est autre, et ce qui se passe dans la réaction de l'aldéhyde chloro-isobutyrique sur le même réactif magnésien nous renseigne d'une manière certaine sur les réactions qui se succèdent ici. Pour être quelque peu plus compliqué qu'il n'apparaît au premier abord, le mécanisme de cette synthèse n'en est, à mon sens, que plus intéressant. Il se constitue des actes successifs suivants:

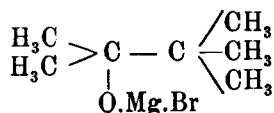
1°. En présence du méthyl-bromure de magnésium, transformation du composant éther $\text{OC}-\text{OC}_2\text{H}_5$:



2°. Réaction des composants $\begin{array}{c} < \text{C} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ et $\begin{array}{c} - \text{C} < \\ | \\ \text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br} \end{array}$, d'où formation de $\text{Cl} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br}$ et d'oxyde de tétraméthyl-éthylène



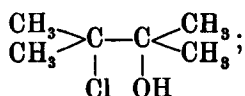
3°. Addition à cet oxyde du composé magnésien formant l'assemblage



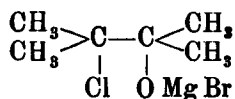
lequel, décomposé par l'eau, aboutit finalement au penta-méthyl-éthanol.

On remarquera que l'oxyde de tétraméthyl-éthylène, qui se forme provisoirement dans ce cycle réactionnel, ne peut, étant symétrique, s'ajouter qu'en un sens au composé magnésien et fournir ultérieurement qu'un seul produit, toujours identique à lui-même et unique de son espèce, l'éthanol pentaméthylé.

Avant d'aller plus loin, je ferai remarquer encore que la réaction de l'éther chloro-isobutyrique sur le méthylbromure de magnésium avait été réalisée à l'origine dans le but d'obtenir la chlorhydrine tétra-méthylénique d'ELTEKOFF :



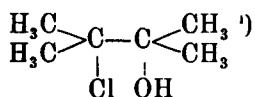
la solution étherée du composé chloro-isobutyrique avait été introduite par portions successives dans la solution étherée du composé magnésien; celui-ci se trouvait par conséquent en excès continu. On pourrait croire au premier abord qu'en renversant l'ordre de présentation des deux composés l'un à l'autre, c'est-à-dire en introduisant la solution du composé magnésien dans la solution du composé chloro-isobutyrique de manière à maintenir celui-ci en excès continu, on arriverait à obtenir la chlorhydrine originellement cherchée. Mais il faut renoncer à cet espoir quand on se rappelle la série des réactions à la suite desquelles prend naissance le penta-méthyléthanol, la première, ici encore, sera la formation du complexe



qui se transforme en oxyde de tétra-méthyl-éthylène.

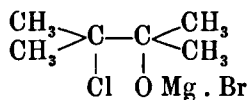
On a constaté d'ailleurs, par une expérience directe, que dans ces conditions on n'obtient non plus que l'éthanol pentaméthylé de BUTLEROW.

4°. Monochlorhydrine tétra-méthylénique



2^{gr}5 de cette chlorhydrine ont été mis en réaction. On en a introduit la solution étherée dans la solution étherée du méthyl-bromure de magnésium $\text{CH}_3 \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br}$ faite à l'aide de 2 grammes de magnésium. La réaction est peu vive et le liquide se sépare en deux couches. On a expulsé l'éther jusqu'à siccité, puis on a ajouté de l'eau à la masse restante. Il s'est produit immédiatement une matière cristalline. L'addition de l'eau acidulée par H_2SO_4 ayant fait disparaître le précipité magnésien, on a extrait, à l'aide de l'éther, le penta-méthyl-éthanol formé, du moins son hydrate. C'est une opération avantageuse quant au rendement.

Il est aisé de s'orienter dans la formation de ce composé. Il s'est d'abord formé le dérivé oxy-bromo-magnésien de la chlorhydrine



d'où est sorti l'oxyde de tétra-méthyl-éthylène $(\text{H}_3\text{C})_2$
 $\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ dont je vais m'occuper.

¹⁾ Cette mono-chlorhydrine tétra-méthylénique se fait commodément par l'addition de $(\text{HO})\text{Cl}$ — produit de la réaction de l'acide borique sur l'hypochlorite de potassium — au tétra-méthyl-éthylène. Elle bout sous la pression de 760 millimètres à $151^\circ-152^\circ$. Avec la potasse caustique pulvérulente elle fournit, sans difficulté, l'oxyde $(\text{CH}_3)_2-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ Eb. $95^\circ-96^\circ$, l'isomère de la pinacoline de FRIEDEL

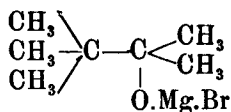
$(\text{CH}_3)_3-\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$ Eb. 106° .

Je reviendrai dans un travail spécial sur ces deux intéressants composés tétra-méthyléniques, mis au jour autrefois par ELTEKOFF¹⁾.

¹⁾ Berichte, etc., t. XVI (1883), p. 399.

8 grammes de cet oxyde, éb. 95°—96°, ont été mis en réaction avec le méthyl-bromure de magnésium $\text{CH}_3\text{—Mg. Br}$, provenant de 2^{gr}5 de magnésium. L'introduction de la solution étherée de l'oxyde dans la solution étherée du composé magnésien ne produit qu'un faible dégagement de chaleur. La masse étherée a été maintenue à l'ébullition pendant une demi-heure, puis l'on a chassé l'éther; à la fin de cette distillation, le ballon s'est rempli d'une mousse abondante qui, par le froid, est retombée. L'opération a été continuée selon le mode habituel: addition d'eau et redissolution du précipité magnésien par l'acide sulfurique étendu. Le pentanol hydraté formé vient surnager à l'état solide. On en a recueilli environ 11 grammes, ce qui représente un rendement presque intégral.

J'ai déjà fait remarquer qu'étant symétrique, l'oxyde de tétra-méthyl-éthylène ne peut s'ajouter au composé magnésien qu'en un sens pour former le complexe



qui, détruit par l'eau, fournit l'hydrate du penta-méthyl-éthanol $\left[(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C—C—}(\text{CH}_3)_2 \right]_2 + \text{aq.}$ Je rappellerai à

cette occasion que l'isomère de l'oxyde du tétra-méthyl-éthylène, c'est-à-dire la pinacoline de FRIEDEL $(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C—CO—CH}_3$, éb. 106°, fournit aussi, avec le méthyl-bromure de magnésium, et dans les meilleures conditions, le penta-méthyl-éthanol ¹⁾.

En terminant, je tiens à déclarer, pour l'en remercier, combien j'ai été fructueusement aidé dans ces recherches par mon habile et zélé assistant, M. AUG. DE WAEL.

¹⁾ Voir ma notice, dans les Bulletins de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), 1906, p. 352. — Ce Recueil XXVI p. 106.

Observations au sujet de certains éthers acétiques ¹⁾,

PAR M. LOUIS HENRY.

J'ai été amené à m'occuper incidemment d'éthers acétiques à un double point de vue:

a) d'abord à celui de leur volatilité par rapport à celle des alcools correspondants;

b) ensuite à celui de la caractéristique différentielle qu'ils établissent, par leur formation et leurs propriétés, entre les alcools de divers genres.

A. — ÉTHERS D'ALCOOLS TERTIAIRES.

La transformation des alcools tertiaires en leurs éthers acétiques est restée, jusque dans ces derniers temps, une opération relativement malaisée. On sait que le chlorure d'acétyle, à l'inverse des autres alcools, les transforme en leurs éthers chlorhydriques, et l'anhydride acétique, en grande partie, et leurs hydrocarbures en les déshydratant. Il ne restait guère, pour obtenir ces acétates, que l'action des éthers haloïdes, des iodures surtout, sur l'acétate d'argent, et encore, dans ce cas, il se forme une notable quantité d'hydrocarbure.

¹⁾ Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 4, pp. 285—313, 1907 (Avril).

Ou pourrait s'attendre à un meilleur résultat de la réaction du chlorure d'acétyle sur les dérivés sodés de ces alcools, mais on sait combien est difficile la réaction du sodium sur les alcools tertiaires. M. DELACRE a employé vainement cette méthode, dans ces derniers temps, pour obtenir l'acétate du diméthyl-isopropyl-carbinol $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ¹⁾. Une méthode qui, au fond, se rat-



tache à celle-ci, c'est celle qu'a fait connaître récemment

¹⁾ Bulletin de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences). pp. 281—287 (année 1906).

Voici comment s'exprime M. DELACRE:

„J'ai additionné de sodium, en quantité théorique, l'alcool pur „étendu de quatre volumes d'éther anhydre. Après avoir chauffé à „reflux pendant plusieurs heures, j'ai ajouté goutte à goutte la „portion théorique de chlorure d'acétyle. En lavant à l'eau, et séchant „à CaCl_2 , on retire par rectification:

60°—95°	1 gramme.
95°—118°	1 —
118°—122°	9 grammes.
122°—125°	10 —
125°—133°	10 —

„Il se forme donc probablement un acétate, mais encore mélangé „d'alcool; la séparation convenable par rectification semble devoir „être impossible.

.....

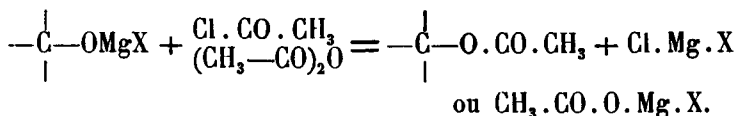
„Dans une autre opération avec le sodium et le chlorure d'acétyle „nous avons obtenu (pour 100 grammes d'alcool):

110°—122°	18 grammes.
122°—126°	24 —
126°—130°	13 —
130°—140°	17 —
Résidu	15 — ”

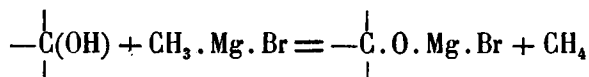
Ou verra plus loin que l'acétate, cherché vainement comme tel dans ces opérations par un habile expérimentateur, bout à 143° sous la pression ordinaire.

L. H.

un chimiste allemand, M. HOUBEN ¹⁾): la réaction du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique sur les dérivés halo-magnésiens des alcools, et notamment des alcools tertiaires



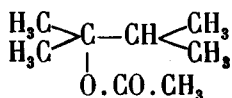
Ces dérivés halo-magnésiens des alcools s'obtiennent aisément par la réaction des composés alkyl-halo-magnésiens sur les alcools déjà formés



ou, d'une manière plus expéditive, par la réaction des composés alkyl-halo-magnésiens sur les composés, aldéhydes, acétones, acides ou éthers d'acides, d'où dérivent les alcools eux-mêmes.

Cette réaction a été mise à profit avec succès pour obtenir quelques acétates d'alcools tertiaires, encore inconnus ou peu connus jusqu'ici.

1°. *Acétate de diméthyl-isopropyl-carbinol*



20 grammes d'alcool, ou $\frac{2}{10}$ de molécule, ont été consacrés à cette opération. On les a ajoutés par portions successives, dissous dans l'éther, à la solution étherée du méthyl-bromure de magnésium provenant de $\frac{2}{10}$ d'atome de ce métal. L'échauffement est faible et il se produit une effervescence de CH_4 . L'addition de l'anhydride acétique, en solution étherée, à ce liquide y détermine l'apparition de flocons blancs, qui sont incontestablement du bromo-

¹⁾ Berichte, etc., t. XXXIX, p. 1736 (année 1906).

acétate de magnésium Br. $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$. Le liquide étheré est porté à l'ébullition et il faut refroidir.

Après l'expulsion de l'éther, la masse restante a été versée dans de l'eau. La couche étherée surnageante a été mise en contact avec une bouillie de CaCO_3 précipité pour enlever au besoin tout acide acétique. Desséché sur CaCl_2 , le liquide a passé à une première distillation presque entièrement de 135° à 145° . Par une rectification subséquente, on obtient un produit pur bouillant à 142° — 143° , sous la pression de 765 millimètres.

La densité de ce liquide est 0.9226 à 20° , et son indice de réfraction, dans l'appareil de PULFRICH, 1.41834, d'où l'on déduit comme pouvoir réfringent moléculaire 39.31. La théorie correspond à 40.63.

Distillé sur de la potasse caustique pulvérulente, cet acétate a régénéré l'alcool primitif $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$,

éb. 117° — 118° .

Avec l'acide HCl aq. fumant, dès la température ordinaire, il se transforme rapidement en éther chlorhydrique correspondant $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$, qui constitue une couche

liquide surnageante, très mobile, éb. 111° — 118° .

Cet acétate, qui n'est pas mentionné dans le grand traité de BEILSTEIN (troisième édition, tome I), ni dans son supplément, a cependant déjà été fait. J. KONDAKOW l'a obtenu en 1893, par une réaction fort intéressante, en fixant l'acide acétique $\text{H}-\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ sur le tétra-méthyl-éthylène $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, en présence de Zn Cl_2 solide ¹⁾. Il lui assigne 143° comme point d'ébullition, sous la pression de 757 millimètres.

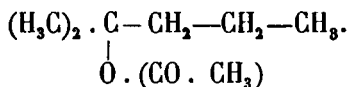
Suivant le même auteur, cet acétate se forme également, et à la suite du même mécanisme, dans la réaction du zinc

¹⁾ Journal für praktische Chemie (2), t. XLVIII, p. 485.

sur le tétra-méthyl-éthylène en présence de l'acide acétique ¹⁾.

Par la réaction de l'iodure de son alcool pinacolique sur l'acétate d'argent ²⁾, FRIEDEL avait obtenu autrefois, en même temps qu'un hydrocarbure en C₆, un acétate bouillant à 143°. Si l'on tient compte de la facile isomérisation des éthers haloïdes (CH₃)₃-C . CHX-CH₃ de l'alcool pinacolique secondaire en ceux de l'alcool tertiaire (CH₃)₃ . CX-CH (CH₃)₂, on est autorisé à regarder l'acétate pinacolique de FRIEDEL comme identique à celui que je viens de faire connaître, celui du diméthyl-isopropyl-carbinol. Je regrette de n'avoir pas eu à ma disposition de l'alcool pinacolique secondaire pour constater expérimentalement l'exactitude de cette assimilation.

2°. *Acétate du diméthyl-propyl-carbinol normal*



Celui-ci a été obtenu en un seul coup, par la réaction de l'anhydride acétique sur le produit direct de la réaction du méthyl-bromure de magnésium sur l'acétone méthyl-propylique normale, CH₃-CO-CH₂-CH₂-CH₃.

²/₁₀ de molécule de celle-ci ont été consacrés à cette synthèse. L'addition de l'anhydride acétique à la solution étherée du composé magnésien CH₃-CH₂-CH₂-C . (CH₃)₂



ne détermine qu'un faible échauffement. Il se fait un dépôt blanc qui constitue à la fin une masse grenue assez volumineuse. Après l'expulsion de l'éther, la distillation a été continuée sans addition d'eau. Le thermomètre monte directement à 135° et tout a passé avant 145°. Redistillé, le produit a passé en presque totalité à 142°—143°, sous la pression de 752 millimètres.

¹⁾ Journal für praktische Chemie (2) t. LIV, p. 432 (année 1896).

²⁾ Comptes rendus, t. LXXVI, p. 229, année 1873.

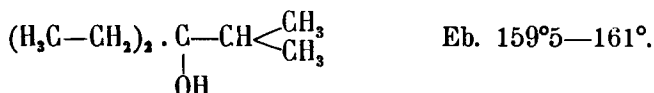
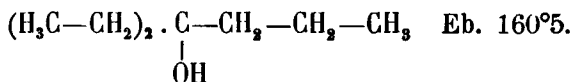
Ce produit est en tous points analogue au précédent. C'est un liquide incolore, fort odorant, insoluble dans l'eau. Sa densité à 20° est égale à 0.9114 et son indice de réfraction à 1.41433; ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire de 39.48, alors que le calcul demande 40.63. Distillé sur de la potasse caustique pulvérulente, cet acétate régénère son alcool $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C} \cdot (\text{CH}_3)_2$, éb. 122°—123°.

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \end{array}$$

Les acides chlorhydrique et bromhydrique, HCl aq, HBr aq, fumants, le transforment rapidement et à froid déjà en leurs éthers haloïdes qui surnagent la solution aqueuse.

Le dosage de l'acide acétique dans cet éther, par une solution titrée de potasse caustique, a conduit à 147.7 comme poids moléculaire, alors que la théorie correspond à 144.

On voit que ces deux acétates isomères, l'un renfermant le radical propyle normal $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, l'autre le radical isopropyle $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{>CH}$, ont sensiblement le même point d'ébullition. Le fait peut paraître étrange, au premier abord, quand on se rappelle la différence de volatilité que l'on constate entre les dérivés propyliques et isopropyliques. Il n'est cependant pas sans exemple et, à cette occasion, je signalerai à l'étage C_8 — les acétates en question renferment aussi 8 atomes de carbone — l'existence de deux alcools tertiaires, propylique et isopropylique, ayant sensiblement aussi le même point d'ébullition.



Au reste, la différence de volatilité entre les composés, propyliques et isopropyliques, n'est notable que dans ces composés proprement dits.

3°. *Acétate du tri-méthyl-carbinol* $(\text{H}_3\text{C})_3 \cdot \text{C} - \text{O}(\text{CO} - \text{CH}_3)$.

Voici comment j'ai été amené à faire refaire cet acétate:

Cet acétate a été sommairement décrit par BUTLEROW, dans son grand mémoire sur l'alcool butylique tertiaire, en 1867 ¹⁾. Il lui assigne 96° comme point d'ébullition sous la pression ordinaire. Il l'obtenait par la réaction de l'iodure $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{C} - \text{I}$ sur l'acétate d'argent en présence de l'acide acétique.

Plus tard, ce même éther a été refait par J. KONDAKOW à l'aide de l'intéressante réaction trouvée par lui, l'addition de l'acide acétique à l'isobutylène $(\text{H}_3\text{C})_2 \cdot \text{C} = \text{CH}_2$, en présence du chlorure de zinc solide ²⁾. Il est indiqué dans ce travail comme bouillant à 51°. Le même chiffre est aussi indiqué dans le Bulletin de la Société chimique de Berlin.

Dans le *Jahresbericht*, etc., pour 1893, ce chiffre, 51°, est donné comme point de fusion.

Ce sont là évidemment des erreurs matérielles, mais elles ne sont pas corrigées.

Je tenais, en outre, à compléter en quelques points le signalement physique de cet intéressant dérivé.

Cet acétate a été obtenu par la réaction de l'anhydride acétique sur le composé oxy-bromo-magnésien $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}(\text{OMg} \cdot \text{Br})$ résultant de la réaction du méthyl-bromure de magnésium $\text{CH}_3 \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br}$ sur l'alcool pseudobutylique dans l'éther.

C'est un liquide d'odeur agréable, bouillant à 95° sous la pression de 750 millimètres.

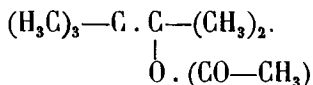
Sa densité à 20° est 0.8953 et son indice de réfraction 1.39469, ce qui répond, comme pouvoir réfringent moléculaire, à 31.00, alors que, selon la théorie, ce devrait être 31.426.

¹⁾ Liebig's *Annalen der Chemie*, t. CXLIV, p. 7.

²⁾ *Journal für praktische Chemie* (2), t. XLVIII, p. 484, année 1893.

Cet éther se comporte vis-à-vis des alcalis, vis-à-vis de l'acide chlorhydrique, comme ceux dont je me suis précédemment occupé.

4°. *Acétate du penta-méthyl-éthanol*



Le penta-méthyl-éthanol, comme tel, existant à l'état d'hydrate dans sa forme ordinaire, on en a déterminé la formation au moment de faire réagir sur lui l'anhydride acétique.

Deux opérations de ce genre ont été faites, qui ont donné des résultats définitifs fort différents, comme on va le voir.

Dans la première, on a fait réagir cet anhydride sur la combinaison oxy-bromo-magnésienne de cet alcool tertiaire provenant de 20 grammes, soit $\frac{2}{10}$ de molécule, de pina-coline et du méthyl-bromure de magnésium en quantité correspondante.

De l'eau ayant été ajoutée à la masse liquide, la réaction étant terminée, la couche étherée surnageante a été desséchée à l'aide du chlorure de calcium. Après l'expulsion de l'éther, le thermomètre monte vite en tout passe entre 145° et 152°. Redistillée, toute la masse a passé avant 140°. L'eau en dissout une partie; la couche surnageante, après dessiccation à l'aide de CaCl_2 , a distillé pour la plus grande partie avant 100°. Il est resté comme résidu un peu de penta-méthyl-éthanol.

On voit ainsi que, dans ces conditions, cet acétate $(\text{CH}_3)_3 . \text{C} . \text{C}-(\text{CH}_3)_2$ n'a pas distillé comme tel, sous la

$$\begin{array}{c} | \\ \text{O} . (\text{CO} . \text{CH}_3) \end{array}$$

pression ordinaire; il s'est dédoublé en acide acétique et en cet hydrocarbure C_7H_{14} , le méthyl-pseudo-butyl-éthylène 1-1 $(\text{CH}_3)_3 . \text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$, que BUTLEROW a déjà

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

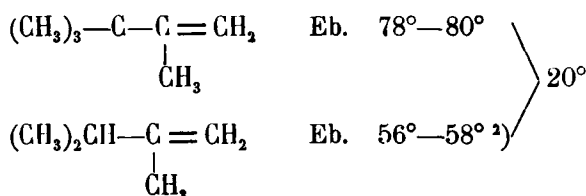
obtenu autrefois ¹⁾ par la réaction de la potasse caustique alcoolique sur l'iodure $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\underset{\text{I}}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$.

La réaction que je viens d'indiquer est une méthode plus commode pour l'obtenir.

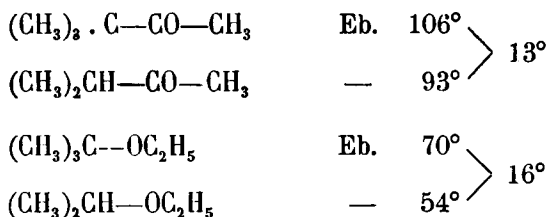
Ce méthyl-pseudo-butyl-éthylène constitue un beau liquide, faiblement odorant et bouillant à $78^\circ\text{--}80^\circ$ sous la pression de 750 millimètres.

Sa densité à 20° est 0.7188, d'où l'on déduit comme pouvoir réfringent moléculaire 33.00, alors que la formule correspond à 33.828.

Entre cet hydrocarbure et le méthyl-isopropyl-éthylène



il y a les mêmes relations de composition et à peu près de volatilité qu'entre divers composés pseudo-butyliques et isopropyliques.



Une seconde opération a été faite pour obtenir et isoler en réalité l'acétate de l'alcool de BUTLEROW.

10 grammes de pinacoline — soit $\frac{1}{10}$ de molécule —

¹⁾ Liebig's Annalen der Chemie t. CLXXVII p. 176 (année 1875).

²⁾ Qui se forme, à côté du tétra-méthyl-éthylène, dans la déshydratation du di-méthyl-isopropyl-carbinol.

ont été mis en réaction avec le méthyl-bromure de magnésium provenant de 2^{gr}5 de magnésium, dans l'éther. On y ajoute, goutte à goutte, 12 grammes d'anhydride acétique en solution éthérée. Il se forme un précipité blanc, sans doute de $C_2H_3O_2 \cdot Mg.Br$.

L'opération a été continuée comme d'ordinaire: addition d'eau, d'abord; séparation de la couche éthérée surnageante et dessiccation de celle-ci par des fragments de K_2CO_3 fondu, tout à la fois, pour enlever l'eau et l'acide acétique qui pourrait s'être formé et se trouver dans ce liquide. Après l'expulsion de l'éther, la distillation du produit restant a été continuée sous pression raréfiée. L'acétate formé passe presque en totalité à 96° — 97° sous une pression de 80 millimètres. On a obtenu ainsi 13 grammes d'acétate au lieu de 15^{gr}8, qui constituent le rendement théorique.

L'acétate du penta-méthyl-éthanol $(H_3C)_3-C-CH_3$ constitue un beau liquide, d'une limpidité

$$\begin{array}{c} | \\ O. Ac \end{array}$$

parfaite, mobile, d'une faible odeur camphrée, d'une saveur amère et piquante.

Sa densité à 20° est égale à 0.8906. Son indice de réfraction étant 1.42611, on en déduit pour le pouvoir réfringent moléculaire 45.43; le calcul correspond à 45.235.

Refroidi dans un mélange de neige carbonique et d'éther, il se congèle à -55° en une masse solide, dure, constituée de petits cristaux. Son point de fusion est à 51° .

Cet acétate qu'une première distillation, sous pression réduite, avait amené à l'état de pureté, a été soumis à une nouvelle distillation sous la pression ordinaire. Il a passé, cette fois-ci, sans décomposition bien appréciable, à 158° — 160° , sous une pression de 766 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur. On verra plus loin que cette température d'ébullition est d'accord avec les prévisions fondées sur l'analogie et les relations de composition de ce corps avec certains de ses congénères.

Cet acétate est insoluble dans l'eau qu'il surnage, mais il est soluble dans tous les autres dissolvants ordinaires, l'alcool, l'éther, la pétroléine, la benzine, le chloroforme, etc.

Il est extrêmement sensible à l'action des hydracides halogènes, soit gazeux, soit en solution aqueuse concentrée. L'acide acétique en est chassé, à froid déjà, avec formation de l'éther haloïde correspondant à $(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C—C—}(\text{CH}_3)_2$.

$$\begin{array}{c} \text{X} \\ | \end{array}$$

Il est à remarquer que ces éthers haloïdes sont des corps solides, d'un point de fusion fort élevé. Cette circonstance communique à la réaction qui leur donne naissance un intérêt tout particulier.

L'acide HCl aq fumant ordinaire le transforme presque instantanément en son chlorure $(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C—C—}(\text{CH}_3)_2$, solide

$$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \end{array}$$

blanc, fus. 130°.

La réaction de l'acide bromhydrique HBr aq fumant est plus rapide encore. Ces expériences, du genre le plus démonstratif, sont des plus instructives. Ce sont de véritables précipitations qui rappellent parfaitement celles des chlorures et bromures alcalins, NaX et KX, par la réaction des hydracides halogénés sur des solutions concentrées des alcalis ou de leurs acétates.

En revanche, l'acétate du penta-méthyl-éthanol oppose, contrairement aux prévisions, une grande force de résistance à l'action décomposante de l'eau, même à chaud, et des alcalis caustiques.

Après une heure d'ébullition avec une solution alcoolique de potasse caustique, cet acétate n'avait subi qu'une saponification insignifiante.

Pour en déterminer l'acide acétique, il a fallu le chauffer avec de la potasse caustique pulvérisée. La masse ayant été dissoute, après refroidissement dans l'eau, l'acide acétique en a été chassé par l'acide sulfurique, et dans le liquide distillé, on a déterminé, par titration, la quantité d'acide

acétique obtenu. On a ainsi trouvé que cet éther correspond à 37.84 % d'acide acétique libre, alors que la formule en demande 37.96. Les chiffres obtenus dans cette opération correspondent, d'autre part, à 156.5 comme poids moléculaire, alors que le poids moléculaire réel est de 158.

Les propriétés du penta-méthyl-éthanol, jointes à celles de son acétate et celles de ses éthers haloïdes sur lesquelles j'ai déjà attiré l'attention ¹⁾, me font croire que ce remarquable alcool tertiaire peut servir fort avantageusement de lien naturel entre la chimie minérale et la chimie organique; tout, jusqu'à son hydratation facile qui le transforme en un solide cristallin, le rapproche des alcalis caustiques proprement dits.

B. — ÉTHERS ACÉTIQUES DE DIVERS GENRES.

J'ai préconisé l'acide chlorhydrique et le chlorure d'acétyle comme des agents propres à différencier les alcools aliphatiques mono-hydroxylés de divers genres.

La manière d'agir des éthers acétiques de divers genres vis-à-vis de l'acide chlorhydrique n'est pas moins caractéristique.

Susceptibles de se former par l'action du chlorure d'acétyle sur les alcools primaires et les alcools secondaires, à côté d'un dégagement de gaz HCl, les acétates des alcools primaires et des alcools secondaires manifestent une grande force de résistance à l'action de l'acide chlorhydrique. Je ne prétends pas qu'ils y soient absolument réfractaires, mais ce qu'il me suffit de constater, c'est qu'ils résistent à son action dans les conditions où les acétates tertiaires en sont rapidement et vivement attaqués.

Il y a longtemps déjà que J. KONDAKOW a fait voir que

¹⁾ Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), 1906, pp. 274 et suiv. — Ce Recueil XXVI p. 89.

d'association une valeur précise, on sait toutefois que ce coefficient est d'autant plus élevé que ces corps se rapprochent plus de l'eau H—OH elle-même, soit parce que le groupement —OH représente une fraction plus ou moins considérable du poids de la molécule totale, soit parce que le groupement C_nH_x , substitué à H , est plus ou moins riche en hydrogène, soit parce que le composant monocarboné alcool proprement dit, C(OH) , est lui-même aussi plus ou moins riche en hydrogène.

Il suit de là :

1°. Que ce coefficient d'association est à son maximum dans l'alcool méthylique $\text{H}_3\text{C—OH}$, qui sous ce rapport, comme sous tant d'autres, occupe une place à part dans le groupe des alcools en général;

2°. Qu'il diminue à mesure que l'hydrogène du radical méthyle H_3C est remplacé d'une manière plus complète par des groupements hydrocarbonés, une, deux ou trois fois, pour constituer les alcools poly-carbonés primaires $\text{H}_2\text{C—OH}$, secondaires HC—OH et tertiaires —C—OH ¹⁾;

¹⁾ La transformation d'un groupement —CH_3 en $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$ ou en $\text{CH}_3\text{—CH—}$, n'affecte pas, ou pas sensiblement, le coefficient d'association du composant voisin alcool $\text{H}_2\text{C—OH}$; il n'en est pas de même alors que la méthylation, simple ou double, s'opère dans le composant alcool lui-même $\text{H}_2\text{C—OH}$; le coefficient d'association de l'alcool primitif en est alors notablement diminué; aussi l'influence de ces substitutions sur la volatilité est-elle fort différente dans les deux cas: l'élévation du point d'ébullition est notable dans le premier, faible, jusqu'à être insignifiante, dans le second. Voici quelques exemples précis de ce fait intéressant:

1°. Transformation d'un alcool primaire en secondaire et en tertiaire:

$\text{H}_3\text{C—CH}_2(\text{OH})$	Eb. 78°	$\left. \begin{array}{l} > \\ > \end{array} \right\} + 19^\circ$
$\text{H}_3\text{C—CH}_2\text{—CH}_2(\text{OH})$	— 97°	
$\text{H}_3\text{C—CH}_2(\text{OH})$	Eb. 78°	$\left. \begin{array}{l} > \\ > \end{array} \right\} + 5^\circ$
$\text{H}_3\text{C—CH(OH)—CH}_3$	— 83°	

3°. Qu'il diminue aussi, mais dans une mesure plus faible, à mesure que l'on s'élève dans l'échelle de carburation, pour des alcools de même genre.

On sait encore que le coefficient d'association des éthers — soit des éthers simples, soit des éthers d'acides carbonés où l'hydrogène de l'hydroxyle alcoolique —OH est remplacé par des radicaux d'alcools tels que CH_3 , C_2H_5 , etc., ou des radicaux d'acides tels que $\text{CH}_3\text{—CO—}$, etc. — est inférieur au coefficient d'association des alcools correspondants; envisagée au point de vue moléculaire, l'éthérification constitue une désagrégation, une simplification moléculaire. L'effort de chaleur nécessaire pour déterminer une désagrégation totale, c'est-à-dire l'état gazeux et la forme mono-moléculaire, doit être, de ce chef, moindre pour ces dérivés éthérés en général que pour les alcools eux-mêmes.

D'autre part, le phénomène de l'éthérification, quelle qu'elle soit, a pour conséquence une augmentation du poids moléculaire de l'alcool qui le subit et, de ce chef, la nécessité évidente, pour amener, toutes choses égales d'ailleurs, l'état gazeux mono-moléculaire, d'un effort de chaleur plus considérable pour un éther, quel qu'il soit, que pour l'alcool correspondant.

$\text{H}_3\text{C—CH}_2(\text{OH})$	Eb. 78°	$\left. \begin{array}{l} \text{ } \end{array} \right\} + 30^\circ$
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{CH—CH}_2(\text{OH})$	— 108°	
$\text{H}_3\text{C—CH}_2(\text{OH})$	Eb. 78°	$\left. \begin{array}{l} \text{ } \end{array} \right\} + 5^\circ$
$\text{H}_3\text{C—C}(\text{OH}) < \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	— 83°	

2°. Transformation d'un alcool secondaire en tertiaire:

$\text{H}_3\text{C—CH}(\text{OH})\text{—CH}_3$	Eb. 83°	$\left. \begin{array}{l} \text{ } \end{array} \right\} + 16^\circ$
$\text{H}_3\text{C—CH}_2\text{—CH}(\text{OH})\text{—CH}_3$	— 99°	
$\text{H}_3\text{C—CH}(\text{OH})\text{—CH}_3$	Eb. 83°	$\left. \begin{array}{l} \text{ } \end{array} \right\} \pm 0^\circ$
$\text{H}_3\text{C—C}(\text{OH}) < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	— 83°	

Des faits du même genre se constatent pour les alcools primaires des étages supérieurs. Il serait superflu de multiplier ces exemples.

Il y a là, comme on le voit, deux causes qui agissent en sens inverse sur la volatilité des dérivés éthers par rapport à celle des alcools correspondants.

Il me paraît intéressant d'en constater les conséquences en ce qui concerne les éthers acétiques des alcools aliphatiques mono-atomiques.

*a) Alcool méthylique et ses dérivés de méthylation
primaire, secondaire et tertiaire.*

$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	Eb.	66°	$\left. \begin{array}{l} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\} - 9^\circ$
$\text{H}_3\text{C}-\text{OAc}^1)$	—	57°	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	Eb.	78°	$\left. \begin{array}{l} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\} - 1^\circ$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OAc}$	—	77°	
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{ > CH-OH}$	Eb.	83°	$\left. \begin{array}{l} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\} + 6^\circ$
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{ > CH.OAc}$	—	89°	
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{ > C OH}$	Eb.	83°	$\left. \begin{array}{l} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\} + 13^\circ$
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{ > C-OAc}$	—	96°	

Dans l'alcool méthylique, la diminution du coefficient d'association, du chef de la substitution de $\text{CH}_3-\text{CO}=43$ à $\text{H}=1$ de $-\text{OH}$, l'emporte sur l'augmentation du poids moléculaire à la suite de cette même substitution.

C'est l'inverse pour le tri-méthyl-carbinol.

¹⁾ Pour la facilité de la composition, le groupement CH_3-CO , acétyle, est représenté par Ac.

b) Alcools isomères, de divers genres, à un même étage de carburation.

ETAGE C₃.

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Eb.	97°	} + 4°
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OAc}$	—	101°	
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{CH}-\text{OH}$	Eb.	83°	} + 6°
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{CH}-\text{OAc}$	—	89°	

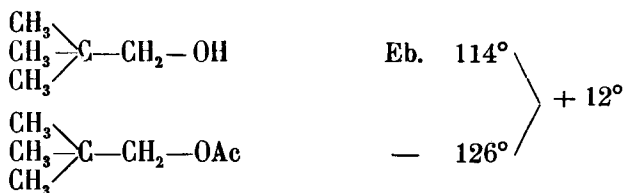
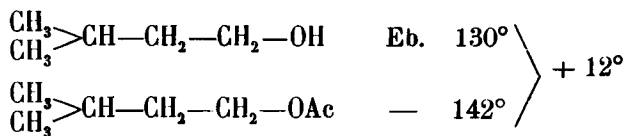
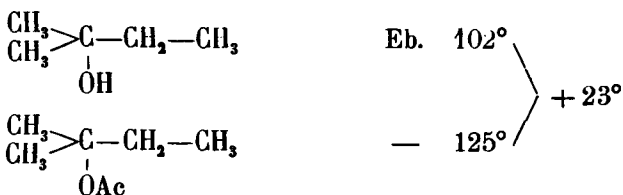
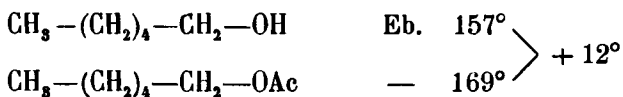
ETAGE C₄.

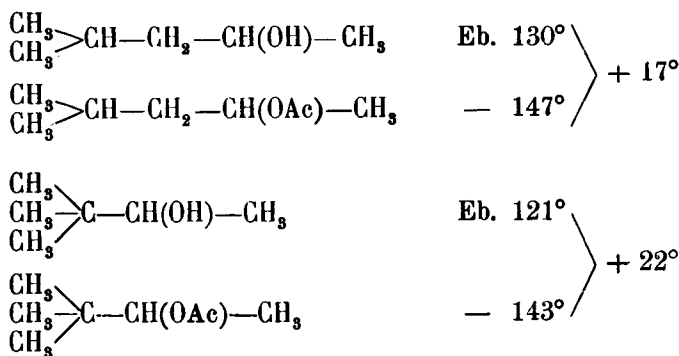
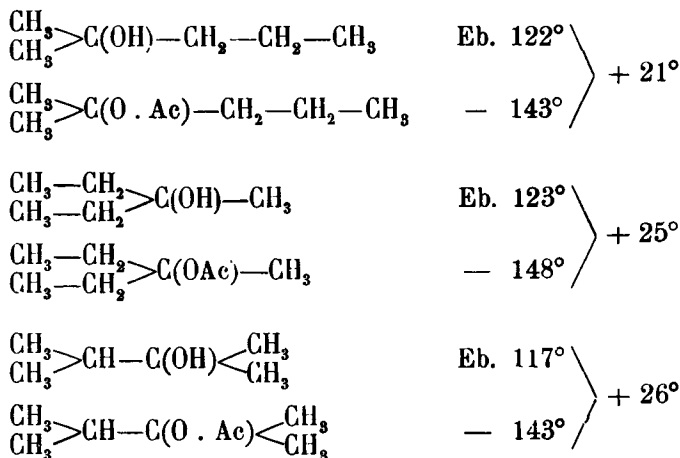
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Eb.	116°	} + 9°
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OAc}$	—	125°	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	Eb.	108°	} + 8°
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH}-\text{CH}_2\text{OAc}$	—	116°	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C}-\text{OH}$	Eb.	83°	} + 13°
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C}-\text{OAc}$	—	96°	

ETAGE C₅.

a) Primaires.

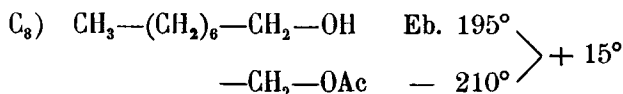
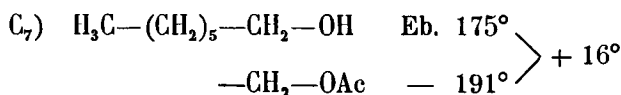
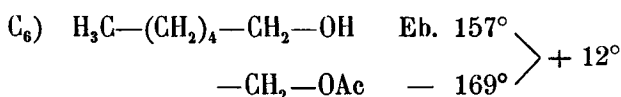
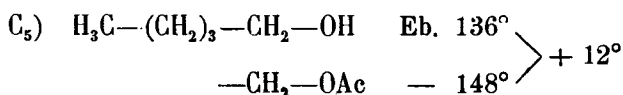
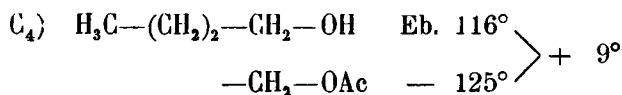
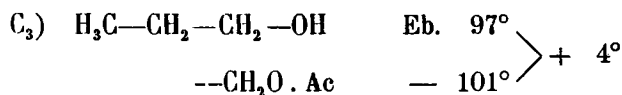
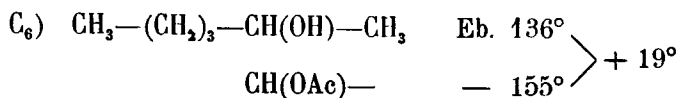
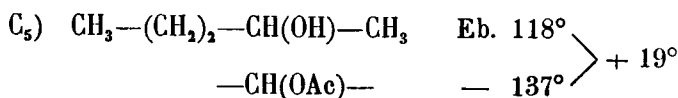
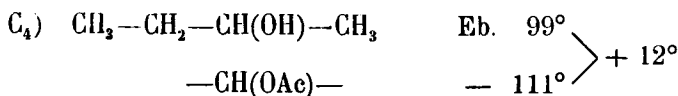
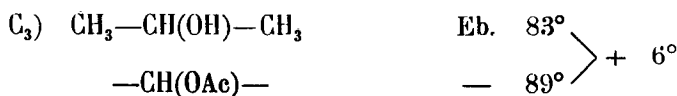
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	Eb.	136°	} + 12°
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2\text{OAc}$	—	148°	

b) *Secondaires.*c) *Tertiaires.*ETAGE C₈.a) *Primaires.*

b) *Secondaires.*c) *Tertiaires.*

La substitution acétique détermine une élévation dans le point d'ébullition qui va croissant de l'alcool primaire à l'alcool tertiaire.

c) *Série de carburation. Alcools de même genre.*a) *Primaires.*

b) *Secondaires.*

c) *Tertiaires.*

C ₄)	CH ₃ —C(OH)< $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ —C(OAc)<	Eb.	83°	} + 13°
			— 96°	
C ₅)	CH ₃ —CH ₂ —C(OH)< $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ —C(OAc)<	Eb.	102°	} + 23°
			— 125°	
C ₆)	CH ₃ —(CH ₂) ₂ —C(OH)< $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ —C(OAc)<	Eb.	122°	} + 21°
			— 143°	
C ₇)	CH ₃ —(CH ₂) ₃ —C(OH)< $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ —(COAc)>	Eb.	142°	} + 20°
			— 162° ₁₎	

On voit par ce qui se passe aux étages C₅ et C₆, que l'addition d'un groupement —CH₂ exerce une influence fort différente suivant la nature des alcools et des acétates qui la subissent: l'élévation dans le point d'ébullition augmente des dérivés primaires aux dérivés tertiaires dans la proportion 12°, 19° et 22°.

D. — ALCOOL ÉTHYLIQUE H₃C—CH₂(OH).MÉTHYLATION DANS CH₃ ET —CH₂(OH).

A côté de la série de méthylation dans le composant —CH₂(OH) de l'alcool éthylique lui-même, se placent les trois séries de méthylation de l'alcool éthylique, mono, bi- ou tri-méthylé dans le groupement —CH₃. La comparaison de ces quatre séries d'alcools et d'acétates est, comme on va le voir, pleine d'intérêt.

1) Cet acétate sera décrit, ainsi que l'alcool dont il dérive, dans un travail spécial.

1°. *Alcool éthylique comme tel* $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2(\text{OH})$.

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2(\text{OH})$	Eb.	78°	$\rangle - 1^\circ$
$-\text{CH}_2(\text{OAc})$	—	77°	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	Eb.	83°	$\rangle + 6^\circ$
$-\text{CH}(\text{OAc})$	—	89°	
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OH})\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	Eb.	83°	$\rangle + 13^\circ$
$-\text{C}(\text{OAc})\text{<}$	—	96°	

2°. *Alcool éthylique mono-méthylé* $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{OH})$.

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{OH})$	Eb.	97°	$\rangle + 4^\circ$
$-\text{CH}_2(\text{OAc})$	—	101°	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	Eb.	99°	$\rangle + 12^\circ$
$-\text{CH}(\text{OAc})-$	—	111°	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	Eb.	102°	$\rangle + 23^\circ$
$-\text{C}(\text{OAc})\text{<}$	—	125°	

3°. *Alcool éthylique di-méthylé* $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{CH}_2(\text{OH})$.

$(\text{H}_3\text{C})_2-\text{CH}-\text{CH}_2(\text{OH})$	Eb.	108°	$\rangle + 8^\circ$
$-\text{CH}_2(\text{OAc})$	—	116°	
$(\text{H}_3\text{C})_2-\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	Eb.	112°	$\rangle + 13^\circ$
$-\text{CH}(\text{OAc})-$	—	125°	
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{C}(\text{OH})\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	Eb.	117°	$\rangle + 26^\circ$
$-\text{C}(\text{OAc})\text{<}$	—	143°	

4°. *Alcool éthylique tri-méthylé* $(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C—CH}_2(\text{OH})$.

$(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C—CH}_2(\text{OH})$	Eb. 114°	} + 11°
—CH ₂ (OAc)	— 125°	
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{—CH(OH)—CH}_3$	Eb. 121°	} + 22°
—CH(OAc)—CH ₃	— 143°	
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{—C(OH)}\begin{smallmatrix} < \text{CH}_3 \\ < \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	Eb. 131°	} + 29°
—C(OAc)<	— 160°	

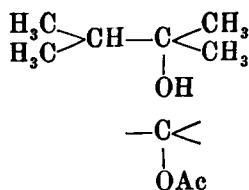
On voit par là que la nature du groupement associé à —CH₂(OH) influe — en influant sur le coefficient d'association — sur la différence de volatilité que l'on constate entre l'alcool et son acétate; cette différence, pour un même degré de méthylation du composant alcool —CH₂(OH), est d'autant plus considérable que le fragment —CH₃ a lui-même subi une méthylation plus complète, d'où résulte pour lui un poids moléculaire de plus en plus élevé. A ne tenir compte que des poids moléculaires des alcools et de leurs acétates, on devrait s'attendre à des relations d'ordre inverse.

E. — ALCOOLS ET ACÉTATES D'ORDRE DIVERS RAMIFIÉS.

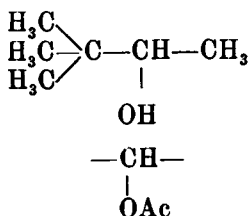
Il existe divers alcools isomères en C₆, à noyau carboné ramifié, dont les rapports de volatilité avec leurs acétates sont intéressants à constater.

a) *Alcools secondaires et alcools tertiaires.*

$\text{H}_3\text{C—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}\begin{smallmatrix} < \text{CH}_3 \\ < \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ OH	Eb. 122°	} + 21°
—C< OAc	— 143°	



$$\begin{array}{rcl}
 \text{Eb. } 117^\circ & \left. \vphantom{\begin{array}{c} 117^\circ \\ 143^\circ \end{array}} \right\} & + 26^\circ \\
 - 143^\circ & &
 \end{array}$$

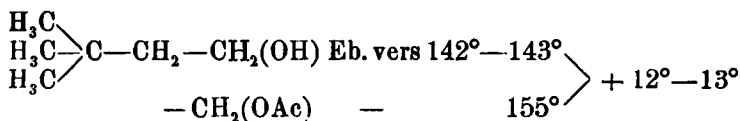


$$\begin{array}{rcl}
 \text{Eb. } 121^\circ & \left. \vphantom{\begin{array}{c} 121^\circ \\ 143^\circ \end{array}} \right\} & + 22^\circ \\
 - 143^\circ & &
 \end{array}$$

Malgré la différence de volatilité, faible d'ailleurs, que l'on observe entre ces alcools eux-mêmes, leurs acétates ont sensiblement les mêmes points d'ébullition. C'est sans doute à leur nature alcoolique et à l'existence d'une ramure immédiatement voisine, plus ou moins complète dans leur noyau carboné C_6 , que cette particularité est due.

b) *Alcool primaire.*

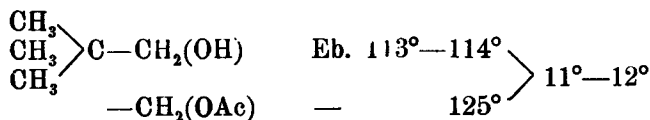
Il n'en est pas de même dans l'alcool primaire correspondant, où le composant alcool $\text{H}_2\text{C}-\text{OH}$ et la ramure
 $\begin{array}{c} | \\ -\text{CH}_2- \end{array}$
sont séparés par un chaînon intercalaire $-\text{CH}_2-$



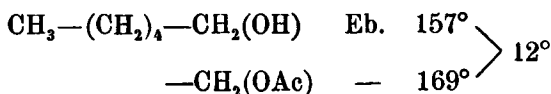
$$\begin{array}{rcl}
 \text{Eb. vers } 142^\circ - 143^\circ & \left. \vphantom{\begin{array}{c} 142^\circ - 143^\circ \\ 155^\circ \end{array}} \right\} & + 12^\circ - 13^\circ \\
 - 155^\circ & &
 \end{array}$$

Cet alcool, que l'on doit à M. DELACRE ¹⁾, est l'alcool propylique primaire tri-méthylé 1.1.1 ou le tri-méthylpropanol 1.1.1... C'est le véritable homologue, immédiatement supérieur, du tri-méthyl-éthanol 1.1.1 de TISSIER.

¹⁾ Voir Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 1, pp. 7-41, 1906.



Les relations de volatilité que l'on trouve entre ces alcools primaires à noyau carboné tri-chotomique et leurs acétates sont du même d'ordre que celles qui existent entre l'alcool normal et son acétate.



L'influence du coefficient d'association se montre ici prépondérante.

Cette concordance constitue une nouvelle preuve de la constitution assignée par M. DELACRE au remarquable alcool qu'il a déduit du véritable-pseudo-butyl-éthylène $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$, éb. 42° .

J'ai été très efficacement aidé dans ces recherches par mon assistant, M. AUGUSTE DE WÆL. Je tiens à le déclarer et à lui en exprimer tous mes remerciements.

TABLE ALPHABETIQUE DES AUTEURS.

B.

BOESEKEN (J.). Notice sur la tétraméthyl (2.4.2'.4') benzo- phénone	285
BORNWATER (J. Th.). Sur quelques dérivés de l'acide undécy- lénique	410
— L'heptylate mercurique.	413

D.

DONK (A. D.). Sur la nitration du glycinanhydride	207
— Sur quelques sels mercuriques	214

E.

ENKLAAR (C. I.). Sur les terpènes aliphatiques et leurs dérivés	157
---	-----

F.

FRANCHIMONT (A. P. N.). et FRIEDMANN (H.) L'action de l'acide azotique réel sur la triméthylène-uréine et sur l'hydro-uracil	218
— — Sur quelques dérivés de la diamino-acétone (1. 3. diaminopropanone)	223
FRANCHIMONT (A. P. N.), RIJN (W. van) et FRIEDMANN (H.) Sur quelques pipéridides	228
FRIEDMANN (H.). Voir: FRANCHIMONT (A. P. N.) et FRIEDMANN (H.)	
— Voir: FRANCHIMONT (A. P. N.), RIJN (W. van) et FRIED- MANN (H.)	

H.

HENRY (LOUIS) Observations au sujet de la volatilité dans divers groupes de composés	55
— Sur les composés méthyléniques	65
Observations diverses à l'occasion de la note de M. Marcel Descudé.	
— Sur la penta-méthyl-éthanol et l'hexaméthyléthane . . .	84
— Du chlorure d'acétyle et de l'acide chlorhydrique en tant que réactifs différentiels des alcools monoatomiques aliphatiques de divers genres	89
— Nouvelles synthèses du penta-méthyl-éthanol et de l'hexaméthyl-éthane	106
— Du brome comme réactif différentiel des alcools aliphatiques, secondaires et tertiaires, isomères	116
— Sur l'addition de l'acide hypochloreux (HO)Cl aux composés à soudure éthylenique	127
— Sur diverses synthèses réalisées à l'aide de composés renfermant le système chlorocarboné $(H_3C)_2 \cdot \underset{\substack{ \\ Cl}}{C} - C \leq$. . .	414
— Observations au sujet de certains éthers acétiques . . .	438

J.

JAEGER (F. M.). Sur les éthers-sels des acides gras avec les deux phytostérines de la graisse de Calabar et sur les dérivés analogues de la cholestérine, qui possèdent trois phases liquides stables	311
---	-----

L.

LAAH (F. H. VAN DER) Recherches quantitatives de l'action du brome sur le toluène	1
---	---

M.

MOL (D.). Sur les éthers-sels-anhydrides simples d'acides organiques bibasiques saturés	373
MONTAGNE (P. J.). Sur les transpositions atomiques intramoléculaires (Septième Mémoire). Sur l'influence des substituants du groupe phénylique dans la transformation des benzopinacones en benzopinacolines	253

MONTAGNE (P. J.). Sur les transpositions atomiques intramoléculaires. (Huitième Mémoire). Préparation de la 2. 4. 6. trichlorobenzophénone et des α - et β -naphtylphénylcétone	273
MULDER (A.). Sur le nitrile α -anilido-isobutyrique et quelques-uns de ses dérivés	180

R.

RIJN (W. van) Voir: FRANCHIMONT (A. P. N.), RIJN (W. van) et FRIEDMANN (H.).	
--	--

S.

SPRING (W.). Sur les modifications subies par quelques phosphates acides à la suite d'une compression ou d'une déformation mécanique	188
— Sur la densité et l'état allotropique de certaines variétés de soufre. Remarques sur la détermination de la densité des corps en poudre fine	347
STORTENBEKER (W.). Sur le polymorphisme du bichromate de rubidium	240
— Notes sur les sels thalleux	248

V.

VOERMAN (G. L.) Sur les acides monocarboniques du thiophène	293
---	-----

W.

WEERMAN (R. A.). Sur l'action de l'hypochlorite de potassium sur l'amide cinnamique	203
---	-----

TABLE ANALYTIQUE DES MATIERES.

A.

Acétates. Acétate de diméthyl-isopropyl-carbinol. $C_8H_{16}O_2$.

—— Acétate de diméthyl-propyl-carbinol normal. $C_8H_{16}O_2$.

—— Acétate de triméthylcarbinol. $C_6H_{12}O_2$.

—— Acétate de penta-méthyl-éthanol. $C_9H_{18}O_2$.

Acétone 1.3.dinitro-uréthane méthylique. $C_7H_{10}O_9N_4$.

Acétone 1.3.di-uréthane méthylique. $C_7H_{12}O_5N_2$.

Acetothiénone (α). C_6H_6OS .

Acide azotique. L'action de l'acide azotique réel sur la triméthylène-urée et sur l'hydro-uracil. A. P. N. Franchimont et H. Friedmann. 218—222.

Acide benzoïque. $C_7H_6O_2$,

—— **p-chlorobenzoïque.** $C_7H_5O_2Cl$.

Acide chlorhydrique réactif différentiel des alcools monoatomiques aliphatiques de divers genres. Louis Henry. 102—105.

Acides chlorobromopropioniques. α - et β - $C_3H_4O_2ClBr$.

Acide cinnamique. $C_9H_8O_2$. Sur l'action de l'hypochlorite de potassium sur l'amide cinnamique. R. A. Weerman. 203—206.

Acide 2.4.dinitranilido-isobutyrique. $C_{10}H_{11}O_6N_3$. A. Mulder. 186. Amide. 185.

Acide glutarique. $C_5H_8O_4$.

Acide heptylique. $C_7H_{14}O_2$. L'heptylate mercurique, J. Th. Bornwater. 413.

Acide hypochloreux. Sur l'addition de l'acide hypochloreux aux composés à soudure éthylénique. Louis Henry. 127—156.

Acides monocarboniques. Sur les acides monocarboniques du thiophène. G. L. Voerman. 293—310. Voir: $C_5H_4O_2S$.

Acide mésoxalique. Éther diaéthylique de l' —. Voir: $C_5H_4O_6$.

Acide nitraminopropionique (β). $C_3H_6O_4N_2$.

Acides organiques. Sur quelques sels mercuriques d'acides organiques. A. D. Donk. 214—217.

Acide phénylnitrosamido-isobutyrique. $C_{10}H_{12}O_3N_2$. Amide de l' —. A. Mulder. 184.

Acide succinique. $C_4H_6O_4$.

Acide undécylénique. $C_{11}H_{20}O_2$. Sur quelques dérivés de l'acide undécylénique. J. Th. Bornwater. 409—412. Éther méthylique et éthylique, amide, méthylamide, diméthylamide. Voir: $C_{11}H_{20}O_2$.

Acide xylylique (m). $C_8H_6O_4$.

Alcools. Volatilité comparée des alcools aliphatiques monoatomiques de divers genres et de leurs acétates. Louis Henry. 450—458.

Aldehyde chloro-isobutyrique. C_4H_7OCl .

Aluminium-mercure (le couple) comme transporteur dans la bromuration du toluène. F. H. van der Laan. 46.

Amide cinnamique. Voir: $C_9H_8O_2$. *Acide cinnamique.*

Anhydrides. Sur les éthers-sels-anhydrides simples d'acides organiques bibasiques saturés. D. Mol. 373—408.

[Introduction. 373. Préparation et propriétés de quelques chlorures, de quelques sels mixtes et de quelques anhydrides 377; anhydride oxaléthylique 384, anhydride malonéthylique 392, anhydride succinéthylique 394, anhydride glutaréthylique 398; remarques à l'égard des points de fusion des anhydrides et des éthers-sels 401; discussion de l'action de l'ammoniaque, de l'eau et la chaleur sur ces corps aux fonctions d'anhydride et d'éther-sel 402.]

Anhydride glutaréthylique. $C_{14}H_{22}O_7$.

Anhydride malonéthylique. $C_{10}H_{14}O_7$.

Anhydride oxaléthylique. $C_8H_{10}O_7$.

Anhydride succinéthylique. $C_{12}H_{18}O_7$.

Anhydride succinique. $C_4H_4O_3$.

Azotate d'argent. Emploi de l'azotate d'argent pour doser le bromure de benzyle. F. H. van der Laan. 19.

B.

Benzophénone. Notice sur la Tetraméthyl-2.4.2'4'-benzophénone.

J. Boeseken, 285—292.

Benzopinacone. $C_{26}H_{22}O_2$.

Benzopinacoline. $C_{26}H_{20}O$.

Bichromate de rubidium. Sur le polymorphisme du bichromate de rubidium. W. Stortenbeker. 240—247.

Brome. Du brome comme réactif différentiel des alcools aliphatiques, secondaires et tertiaires, isomères. Louis Henry. 116—126.

Bromotoluène o. et p. C_7H_7Br .

Bromure d'aluminium comme transporteur dans la bromuration du toluène. F. H. van der Laan. 43.

Bromure d'antimoine comme transporteur dans la bromuration du toluène F. H. van der Laan. 39.

Bromure de benzyle. C_7H_7Br .

C.

Chlorhydrine amylénique secondaire. $C_5H_{11}OCl$.

Chlorobenzhydrol. $C_{13}H_{11}OCl$.

Chlorobenzophénone. $C_{13}H_9OCl$.

Chlorocarboné (système). Sur divers synthèses réalisés à l'aide de composés renfermant le système chlorocarboné $(H_3C)_2 \cdot C \leq$. Louis Henry. 414—438.

Chlorodiphénylméthane. $C_{13}H_{11}Cl$.

Chlorotrihénylméthane. $C_{19}H_{15}Cl$.

Chlorure d'acétyl. Réactif différentiel des alcools mono-atomiques aliphatiques de divers genres. Louis Henry. 89—102.

Chlorure oxaléthylique. Voir: *Acide oxaléthylique* $C_4H_6O_4$.

Chlorure succinéthylique. Voir: *Acide succinéthylique* $C_6H_{10}O_4$.

Cholestérine. $C_{27}H_{46}O$. Sur les éthers-sels des acides gras avec les deux phytostérines de la graisse de Calabar et sur les dérivés analogues de la cholestérine, qui possèdent trois phases liquides stables. F. M. Jaeger. 311—356. Voir aussi: *Phytostérine*.

Coefficient d'association. Louis Henry, 450.

Composés mono-méthyléniques. Louis Henry. 76—81.

Composés poly-méthyléniques. Louis Henry. 76—81.

D.

Densité. Sur la densité et l'état allotropique de certaines variétés de soufre. Remarques sur la détermination de la densité des corps en poudre fine. W. Spring. 357—372.

Dérivés éthylidéniques. Louis Henry. 81—83.

1. 3 Diacetamino-acétone. $C_7H_{12}O_3N_2$.

Diamino-acétone. $C_3H_4ON_2$. Sur quelques dérivés de la diamino-acétone (1.3. diaminopropanone). A. P. N. Franchimont et H. Friedmann. 223—227.

Dichlorobenzophénone. $C_{13}H_8OCl_2$.

Dichlorobenzopinacone. $C_{26}H_{20}O_2Cl_2$.

Dichlorotriphénylméthane. $C_{19}H_{14}Cl_2$.

Dihydrocholestérine. $C_{27}H_{48}O$.

Dihydromyrcène. $C_{10}H_{18}$ Voir: *dihydro-ocimène*.

Dihydro-ocimène. $C_{10}H_{18}$. Identité avec le dihydromyrcène. C. J. Enklaar. 166—167. Voir en outre: $C_{10}H_{18}$.

Dimethylaniline. Séparation du bromure de benzyle des o. et p. bromotoluènes au moyen de la diméthylaniline. F. H. van der Laan. 26.

Diméthylisopropylcarbinol. $C_6H_{14}O$.

Dinitrobenzopipéridides. $C_{12}H_{13}O_5N_3$.

Dinitrotriméthylène-urée. $C_4H_6O_5N_4$.

Distillation. Sur la distillation sous pression réduite (avec figure). D. Mol. 404—408. Appendice. au travail de l'auteur sur les Éthers-sels-anhydrides.

E.

Éthane. Énumération des hydrocarbures dérivant de l'éthane par méthylation. Louis Henry. 87—88.

Éther. Sur les éthers-sels-anhydrides simples des acides organiques bibasiques saturés. D. Mol. 373—408. Voir aussi: *Anhydrides*.

Éthers acétiques. Observations au sujet de certains éthers acétiques. Louis Henry. 438—462.

A. Éthers d'alcools tertiaires. 438—449.

B. Éthers acétiques de divers genres. 449—450

C. Volatilité comparée des alcools aliphatiques monoatomiques de divers genres et de leurs acétates. 450—458.

D. Alcool éthylique. Méthylation dans CH_3 et $-CH_2OH$. 458—460.

E. Alcools et acétates d'ordre divers ramifiés. 460—462.

Éther chloro-isobutyrique. $C_6H_{11}O_2Cl$.

G.

Glycinanhydride. $C_4H_6O_2N_2$. Sur la nitration du glycinanhydride. A. D. Donk. 207—213.

H.

Hexaméthyléthane (Sur l'). C_8H_{18} . Louis Henry. 84—88.
Nouvelles synthèses. Le même 111—115.

Hydro-uracil. $C_4H_6O_2N_2$.

Hypochlorite de potassium. Sur l'action de l'hypochlorite de potassium sur l'amide cinnamique. R. A. Weerman. 203—206.

L.

Lumière. Son influence sur la bromuration du toluène. F. H. van der Laan. 49.

M.

Méthylal. Sur le méthylal bichloré symétrique et l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore dans le méthylal. Louis Henry. 65—76. Voir aussi $C_3H_6O_2Cl_2$.

Malonpipéridide. $C_{13}H_{22}O_2N_2$.

Myrcène. $C_{10}H_{16}$. Constitution, son isomérisie de structure avec l'ocimène. C. J. Enklaar. 157—179.

Myrcénol. $C_{10}H_{18}O$. Préparation, l'uréthane de myrcénol. C. J. Enklaar. 169.

N.

Naphtylphénylétone. $C_{17}H_{12}O$.

Nitrile α -anilido-isobutyrique. $C_{10}H_{12}N_2$. Sur le — et quelques-uns de ses dérivés. A. Mulder. 180—187.

Nitrile. α -2.4.dinitro-anilido-isobutyrique $C_{10}H_{10}O_4N_4$.

Nitrobenzopipéridide. $C_{12}H_{14}O_3N_2$.

Nitrohydro-uracil. $C_4H_5O_4N_3$.

Nitraminopropionamide. (β) $C_3H_7O_3N_3$.

O.

Ocimène. $C_{10}H_{16}$. Terpène aliphatique de l'essence de Ocimum Basilicum (selasih besar). C. J. Enklaar. 157—179. Voir: $C_{10}H_{16}$.

Ociménol. $C_{10}H_{18}O$. Préparation, uréthane de l'ociménol. C. J. Enklaar. 169.

Orthonitrobenzopipéridide. $C_{12}H_{14}O_3N_2$.

Orthotoluïdine. C_7H_9N .

Oxalate de l'o. toluïdine $(C_7H_9N)_2 C_2O_4H_2$. Voir: $C_2H_2O_4$.

Oxamate d'éthyle. Voir: *acide oxamique* $C_2O_3H_3N$.

Oxyde d'isobutyle bichloré 1.2 aldéhydique. $C_8H_{16}OCl_2$.

Oxyde de méthyle bichloré symétrique. $C_2H_4OCl_2$ Louis Henry. 66—76.

Oxyde de tétraméthyléthylène. $C_6H_{12}O$.

P.

Paranitrobenzopipéridide. $C_{12}H_{14}O_3N_2$.

Paratoluïdine. C_7H_9N .

Penta-méthyl-éthanol. $C_7H_{16}O$. Louis Henry. Sur le penta-méthyl-éthanol. 84—88. Nouvelles synthèses. Le même. 106—110.

Phényltolyl-pinacone. $C_{28}H_{26}O_2$.

Phosphates. Rétrogradation des — W. Spring. 194—198.

Phosphates acides. Sur les modifications subies par quelques phosphates acides à la suite d'une compression ou d'une déformation mécanique. W. Spring. 188—202.

Phosphate primaire de calcium. W. Spring. Préparation du sel $Ca(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, 191; décomposition par la compression, 191—193; par le sulfate de calcium $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 193—198; rétrogradation ibid.

Phosphate primaire de lithium. LiH_2PO_4 . Décomposition par la compression. W. Spring. 200.

Phosphate primaire de sodium. $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ flue par compression et sous l'influence de sulfate de sodium. W. Spring. 199.

Phosphate secondaire de calcium. $CaHPO_4 \cdot 3H_2O$. Ne retrograde pas par compression. W. Spring. 193.

Phosphore. Sur le point de solidification et la densité du phosphore blanc. J. Boeseken. 289—292.

— Comme transporteur dans la bromuration du toluène. F. H. van der Laan. 47.

Phytostérine (α et β). Sur les éthers-sels avec des acides gras avec les deux phytostérines de la graisse de Calabar et sur les dérivés analogues de la cholestérine qui possèdent trois phases liquides. F. M. Jaeger. 311—356.

α -phytostérine représente 90% du poids de la phytostérine naturelle, F. de l' α -phytostérine pure et mélangée d'un peu de β -phytostérine. 326. Séparation et préparation des deux phytostérines. Préparation des éthers-sels. 327. Nouvelle détermination des deux courbes de fusion binaires des acétates α - et β -phytostérine avec l'acétate de la cholestérine. 328. La détermination

des falsifications par le point de fusion selon M. B ö m e r est douteuse chaque fois que la falsification surpasse environ 50% de phytostérine. 328—330. Description des différents éthers-sels et de leurs phénomènes de fusion. 327, 330—344. Pouvoir rotatoire, 348—353.

β . Phytostérine = Stigmastérine.

Pipéridides. Sur quelques pipéridides. A. P. N. Franchimont, W. v a n R i j n et H. F r i e d m a n n. 228—239.

S.

Sodium. Action du sodium sur un mélange de o. et p. bromotoluol et de bromure de benzyle. F. H. v a n d e r L a a n. 23.

Soufre. Sur la densité et l'état allotropique de certaines variétés de soufre. W. S p r i n g. 357—372.

— Hydrate de soufre. W. S p r i n g. 357.

[Préparation du soufre amorphe par deux voies. 358. Détermination de la densité. 359—366. Détermination de la chaleur spécifique. 367. Le soufre extrait de polysulfures alcalins est identique à celui que fournit l'acide sulfhydrique et non hydraté; se transforme en soufre rhombique. 371—372.]

Stigmastérine. Voir: *Phytostérine*.

Succinamate d'éthyle. Voir: *Acide succinamique* $C_4H_7O_3N$.

Succinpipéridide. $C_{14}H_{24}O_2N_2$.

Sulfate de calcium. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Son influence sur la rétrogradation du phosphate primaire de calcium. W. S p r i n g. 193—196.

Sulfate de lithium. Li_2SO_4 . Décompose le phosphate de lithium Li_3PO_4 . W. S p r i n g. 201.

Sulfate de sodium. $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ fait fluer le phosphate de calcium primaire. W. S p r i n g, 198; de même le phosphate primaire de sodium. 199.

Synthèses. Sur divers synthèses réalisées à l'aide de composés renfermant le système chlorocarboné $(H_3C)_2C-CH \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$. Louis Henry. 414—438.

A. Aldehyde chloro-isobutyrique $(CH_3)_2C-CH : O$. 415.

B. Chlorhydrine amylienne secondaire $(CH_3)_2CH(OH)CH_3$. 430.

C. Éther chloro-isobutyrique $(CH_3)_2C-CO(OC_2H_5)$. 433.

T.

Terpènes. Sur les terpènes aliphatiques et leurs dérivés. C. J. Enklaar. 157—179.

Tétrabromure de dihydromyrcène. $C_{10}H_{18}Br_4$. C. J. Enklaar. 167.

Tétrabromure de dihydro-ocimène. $C_{10}H_{18}Br_4$. C. J. Enklaar. 167.

Tétraméthylbenzophenone. Notice sur la tétraméthyl (2.4.2'.4) benzophénone. J. Boeseken. 285—292.

Thallium. Notes sur les sels thalleux. W. Stortenbeker. 248—252.

Dimorphisme de l'hydrosulfate $TlHSO_4$. 248.

Préparation du dithionate $Tl_2S_2O_6$. 249.

Séparation des sels thalleux d'un mélange. 251.

Thiophène. Sur les acides monocarboniques du thiophène. G. L. Voerman. 293—310.

Toluène. C_7H_8 . Recherches quantitatives de l'action du brome sur le toluène. F. H. van der Laan. 1—54.

Transpositions atomiques intramoléculaires. Sur les transpositions atomiques intramoléculaires (VIIe Mémoire). Influence des substituants du groupe phényle dans la transformation des benzopinacones en benzopinacolines. P. J. Montagne. 253—272.

— Sur les transpositions atomiques intramoléculaires. (VIIIe Mémoire). Préparation de la 2.4.6. trichlorobenzophénone et des α - et β -naphtylphénylcétones. P. J. Montagne. 373—284.

Triméthylène-dinitramine. $C_3H_8O_4N_2$.

Triméthylène-urée. $C_4H_8ON_2$ L'action de l'acide azotique réel sur la triméthylène-urée et sur l'hydro-uracil. A. P. N. Franchimont et H. Friedmann. 218—222.

Triphénylméthane. $C_{19}H_{16}$.

V.

Volatilité. Volatilité comparée des alcools aliphatiques monoatomiques de divers genres et de leurs acétates. Louis Henry. 453—462.

— Observations au sujet de la volatilité dans divers groupes de composés. Louis Henry. 55—64.

TABLE DES FORMULES DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

On trouve sous la formule d'un acide ses dérivés, obtenus par changement dans le groupe carboxyle, tels que ses sels, l'éther méthylique, l'éther éthylique, le chlorure, l'amide, la méthylamide etc., et de même sous celle d'une aldéhyde sa phénylhydrazone etc.

Groupe C₁.

1. II.

CH₂O. Oxyde de méthylène, méthanal. *Louis Henry*, 76, 77.

CH₂Cl₂. Chlorure de méthylène. *Louis Henry*, 77.

Groupe C₂.

2. I.

C₂H₃. Dérivés éthylidéniques C₄H₃. *Louis Henry*.
Sont des composés méthyléniques mono-méthylés
H₃C—CH =, 81.

2. II.

C₂H₄O₄. Acide Oxalique. *F. H. van der Laan*. Emploi de l'oxalate de l'ortho-toluidine pour la purification de cette base, 12. *J. C. Enklaar*, Produit d'oxydation de l'ocimène par le permanganate, 163. *D. Mol*. Oxalate d'éthyle et d'ammonium, 390.

- C₂H₄O₂.** Acide acétique. *J. C. Enklaar*. Produit d'oxydation de l'ocimène par le permanganate, 163.
Sel double d'acétate mercurique et de chlorure mercurique (C₄H₆O₄Cl₂Hg₂).
A. Donk, 216.
Chlorure d'acétyle. *Louis Henry*. Réactif sur les alcools monoatomiques aliphatiques de divers genres, 89—106.
Acétate de méthyle. *Louis Henry*. Chloruration, 71.
- C₂H₄O₃.** Acide glycolique. *A. Donk*. Glycolate mercurique (C₄H₆O₆Hg) 215. Diglycolate mercurique (C₄H₄O₅Hg) 215. Sel double de glycolate mercurique et de chlorure mercurique, 215.
- C₂H₆O.** Oxyde de méthyle. *Louis Henry*. Chloruration. Discussion des résultats de *M. de Sonay*, 66.

2. III.

- C₂H₃O₃N.** Acide oxamique. *D. Mol*. Oxamate d'éthyle, 390.
- C₂H₄OCl₂.** Oxyde de méthyle bichloré symétrique.
Louis Henry. (Rectification de l'interprétation de *M. de Sonay*, à cause des résultats obtenus par *M. Descudé*, 66—68.)

Groupe C₃.

3. I.

- C₃H₆.** Propylène. *Louis Henry*. Addition de HOCl.
Discussion des résultats obtenus par *M. Markowniboff*, par l'auteur et par *M. Michael*, 130—140.

3. II.

- C₃H₄O₄.** Acide malonique. *J. C. Enklaar*. Produit d'oxydation de l'ocimène par le permanganate, 164—171.
- C₃H₄O₆.** Acide mésoxalique. *D. Mol*. Éther diéthylique; produit la décomposition de l'anhydride oxaléthylque, 390.
- C₃H₆O.** Acétone. *J. C. Enklaar*. Produit d'oxydation de l'ocimène par le permanganate, 163.

$C_3H_6O_2$. Acide propionique. *A. Donk*. Sel double de propionate mercurique et de chlorure mercurique ($C_{10}H_6O_4Cl_2Hg_2$), 217. Chlorure de propionyle. *Louis Henry*. Chloruration, 71.

$C_3H_6O_4$. Méthylal. *Louis Henry*. L'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore dans le —, 63—76.

3. III.

C_3H_5OCl . Acétone monochloré. *Louis Henry*, 137.

$C_3H_5O_2Cl$. Acide α -chloropropionique. *Louis Henry*, 137.

Chloroacétate de méthylène. *Louis Henry*. Formation par la chloruration de l'acétate de méthyle. Propriétés, 71. Décomposition par l'eau. Formation par la réaction du chlorure d'acétyle sur le méthanal, 73.

$C_3H_5N.ClBr$. Chlorobromonitrines de glycerine. *Louis Henry*. Résumé du travail de *M. Massalski*, 153.

$C_3H_6O_1N_2$. Acide β -nitraminopropionique *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation 221. Sel argentique, 222. Sel de barium $C_3H_4O_4N_2Ba \cdot H_2O$, 221.

$C_3H_6O_2Cl_2$. Méthylal bichloré symétrique $CH_2(OCH_2Cl)_2$ *Louis Henry*. Sur le méthylal bichloré symétrique et l'ordre de substitution de l'hydrogène dans le méthylal, 65—76. Préparation par *M. Deseudé*. Propriétés, 78. Se forme en petite quantité par la réaction de PCl_3 sur $(H_2C=O)_n$. Le produit de *M. Sonay* n'est pas le méthylal bichloré symétrique mais le dérivé bichlorométhylénique $Cl_2C(OCH_3)_2$, 73.

Dichlorocarbonate de méthyle $Cl_2C \begin{matrix} \swarrow OCH_3 \\ \searrow OCH_3 \end{matrix}$.

Louis Henry. Obtenu par la chloruration du méthylal par *M. Sonay*. Propriétés, 67, 73, 74.

$C_3H_7O_3N_3$. β -Nitraminopropionamide. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, 220.

C_3H_7OCl . Chlorhydrine propylénique. $C_3H_6 + (HO)Cl$. Chlorhydrine isopropylique $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$. Chlorhydrine propylique $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2OH$ *Louis Henry*, 138—140.

- $C_3H_7O_2Cl$. Méthylalmonochloré. *Louis Henry*, 76.
 $C_3H_8ON_2$. Diaminoacétone (1.3. diaminopropanone).
A. P. N. Franchimont et *H. Friedmann*. Son
 chlorhydrate, 223. L'action du chloroformiate
 méthylique, 224—225.
 $C_3H_8O_4N_2$. Triméthylène-dinitramine. *A. P. N. Fran-*
chimont et *H. Friedmann*, 219.

3. IV.

- $C_3H_4O_2BrCl$. Acides chloro-bromo-propioniques α et β .
Louis Henry, 151—156. Éther éthylique de
 l'acide, 156.
 C_3H_6OBrCl . Chlorobromhydrines glyceriques. *Louis*
Henry. Préparation, propriétés, oxydation 151—154.
 (Analyse du travail de *M. Massalski*).

Groupe C_4 .

4. I.

- C_4H_8 . Isobutylène. *Louis Henry*. Addition de $(HO)Cl$.
 Historique, 142. Discussion des résultats de *M. But-*
lerow, de celle de l'auteur et de *M. Michael*, 142—151.

4. II.

- $C_4H_4O_3$. Anhydride succinique. *D. Mol.* Préparation, 380.
 $C_4H_6O_4$. Acide succinique. *J. C. Enklaar*. Produit
 d'oxydation du myrcène par le permanganate, 171.
D. Mol. Préparation du succinate d'éthyle et de
 sodium, 378.
 Acide oxaléthylique. *D. Mol.* Préparation
 de chlorure oxaléthylique, 381—384.
 $C_4H_8O_2$. Acide isobutyrique. *Louis Henry*. Chloru-
 ration du chlorure isobutyrique, 70.
 Éther chloro-isobutyrique. Le même. Dis-
 cussion de la réaction du méthyle bromure de mag-
 nésium avec l'éther chloro-isobutyrique, 434.

4. III.

- $C_4H_5O_4N_3$. Mononitroglycinanhydride. *A. D. Donk*,
 Produit de nitration du glycinanhydride, 210.

- $C_4H_5O_4N_3$. Nitrohydro-uracil. *A. P. N. Franchimont et H. Friedmann*. Préparation, décomposition par l'eau bouillante, 220.
- $C_4H_6O_2N_2$. Glycinanhydride. *A. D. Donk*. Préparation, 207; nitration, 208—213.
- Hydro-uracil. *A. P. N. Franchimont et H. Friedmann*. Transformation par l'acide azotique réel, 219.
- Acétone-uréine. *A. P. N. Franchimont et H. Friedmann*. Tentatives infructueuses pour le préparer, 223.
- $C_4H_6O_5N_4$. Dinitrotriméthylène-uréine. *A. P. N. Franchimont et H. Friedmann*. Préparation, 219.
- C_4H_7ON . Nitrile oxy-isobutyrique. *Louis Henry*. Réaction du brome sur ce nitrile, 125.
- $C_4H_7O_3N$. Acide succinamique. *D. Mol*. Succinamate d'éthyle, 396.
- $C_4H_7O_5N_3$. Acide nitramino-acétylaminoacétique. *A. D. Donk*. Préparation, 211, 212.
- $C_4H_8ON_2$. Triméthylène-uréine. *A. P. N. Franchimont et H. Friedmann*. Préparation, 218. Transformation par l'acide azotique réel, 218.
- $C_4H_8O_3N_3$. Glycylglycine. *A. D. Donk*. Nitrate de glycylglycine, 211.

4. III.

- C_4H_7OCl . Aldéhyde chloro-isobutyrique. *Louis Henry*. Réagit avec le CH_3MgBr en formant le diméthylisopropylcarbinol, 416.
- $C_4H_8O_3Cl_2$. Oxychlorure tétraméthylénique. *Louis Henry*. Préparation par *M. Descudé*. Propriétés, 78; est à comparer au jaune minéral, 79.

4. IV.

- $C_4H_6O_2ClBr$. Ether méthylique de l'acide chlorobromopropionique. *Louis Henry*, 156.

Groupe C_5 .

5. I.

- C_5H_{10} . Amylène. *Louis Henry*. Les produits d'addition de $HOCl$ à l'amyène (l'isopropyl-éthylène), 140—142.

5. II.

- $C_5H_6O_3$. Anhydride glutarique. *D. Mol.* Préparation, 381.
 $C_5H_8O_4$. Acide glutarique. *D. Mol.* Préparation du glutarate d'éthyle et de sodium, 379.
 $C_5H_{10}O$. Oxyde de triméthyléthylène. *Louis Henry*. Réaction avec le méthyl-bromure de magnésium, 420, 432.
 $C_5H_{12}O$. Triméthyléthanol. *Louis Henry*. Résultats obtenus par *M. Tissier* par l'action du chlorure d'acétyle, 92—93.
 C_5H_6S . β -Thiitolène. *G. L. Voerman*. Oxydation, 227. Chloruration, 297.

5. III.

- C_5H_9ON . Nitrile méthyl-éthylacétonique *Louis Henry*. Action du brome, 126.
 $C_5H_{11}OCl$. Chlorhydrine amylénique secondaire (chloro 3, méthyl 3, butanol 2). *Louis Henry*. Réaction avec le méthyl-bromure de magnésium, 430
 $C_5H_4O_2S$. Acide α -Thiophénecarbonique. *G. L. Voerman*. Historique, 293. Préparation, 295—296, Propriétés, 296—297. *F. M. Jaeger*. Examen cristallographique, 303.
 Acide β -Thiophénecarbonique. *G. L. Voerman*. Préparation, 297. Propriétés, 291—300. Détermination des courbes de solidification de mélanges des deux acides α et β , 300—302. Conductibilité électrique des mélanges, 305—309. Discussion des résultats, 309—310. *F. M. Jaeger*. Examen cristallographique de l'acide β et de mélanges des acides α et β , 304—305.
 $C_5H_4OCl_2S$. Aldéhyde de l'acide β -thiophénecarbonique. *G. L. Voerman*. Préparation, 298. Oxydation, 299.

Groupe C_6 .

6. I.

- C_6H_5 . Phényle. Est lié par le même atome de carbone avant et après la transformation des amides selon Hofmann. *R. A. Weerman*, 205.

- C₆H₁₂.** Tétraméthyl-éthylène. *Louis Henry*. Obtenu par la réaction de CH₃COCl sur le diméthyl-isopropylcarbinol. 418.
- C₆H₁₄.** Méthyl-pseudobutyl-éthylène. *Louis Henry*. Préparation, 445. Propriétés, 446.

6. II.

- C₆H₃Cl₃.** 2.4.6. Trichlorobenzène. *P. J. Montagne*, 274.
- C₆H₁₀O₄.** Acide succinéthylique. *D. Mol.* Préparation du chlorure succinéthylique, 384.
- C₆H₁₂O.** Pinacoline. *Louis Henry*. Synthèse du pentaméthyléthanol à l'aide de la pinacoline et du CH₃. MgBr, 106. Sa nature acétonique, 107.
- Oxyde de tétraméthyléthylène. *Louis Henry*. Réaction avec le méthyl-bromure de magnésium, 437.
- C₆H₁₂O₂.** Acétate du triméthyl-carbinol. *Louis Henry*. Préparation, propriétés, 444.
- C₆H₁₂Br₂.** Bibromure de tétraméthyléthylène. *Louis Henry*, 120.
- C₆H₁₃Cl.** Chloro 2.diméthyl 2.3.butane. *Louis Henry*, 418.
- C₆H₁₄O.** Diméthylisopropylcarbinol. *Louis Henry*. Obtenu par la réaction de l'aldéhyde chloro-isobutyrique avec CH₃MgBr, 417. Éther chlorhydrique, 417. Explication de la réaction, 419. Obtenu aussi avec l'oxyde de triméthyl-éthylène, 420.
- C₆H₁₄O.** Alcool pinacolique. *Louis Henry*. Sa préparation par la réaction de CH₃.CHO sur (CH₃)₃CBr. Résultats de *M. Delacre*, 86 (Note). Fournit son acétate avec le chlorure d'acétyle, 93.
- Méthyl-diéthylcarbinol. *Louis Henry*. Se transforme en éther chlorhydrique par l'action du chlorure d'acétyle, 94.
- Diméthylpropylcarbinol. *Louis Henry*. Se transforme en éther chlorhydrique par l'action du chlorure d'acétyle, 94.
- C₆H₁₄O.** Alcool pinacolique. *Louis Henry*. Action du brome, 121.

Diméthyl-isopropylcarbinol. *Louis Henry*.
Action du brome, 120.

6. III.

- C_6H_6OS . α -Acétothiénone. *G. L. Voerman*. Préparation, oxydation par le permanganate de potassium et par le peroxyde d'hydrogène, 296.
- $C_6H_{11}ON$. Nitrile méthyl-isopropylique. *Louis Henry*.
Action du brome, 126.
- $C_6H_{11}O_2Cl$. Chloroisobutyrate d'éthyle. *Louis Henry*.
Fournit avec $H_3C.Mg.Br$ l'hydrate du penta-méthyl-éthanol, 84, 85.
- $C_6H_{11}O_2Br$. Bromo-isobutyrate d'éthyle. *Louis Henry*.
Ne réagit pas comme le chloro-isobutyrate avec $H_3C.MgBr$, 109.
- $C_6H_{13}O_2N_3$. Amide de l'acide phénylnitrosamidobutyrique. *A. Mulder*. Préparation, propriétés, 184—185.
- $C_6H_{13}OCl$. Mono-chlorhydrine de pinacone ou hydroxy-chlorure du tétra-méthyl-éthylène. *Louis Henry*.
Essai infructueux de préparation, 84.

Groupe C_7 .

7. I.

- C_7H_8 . Toluène. *F. H. van der Laan*. Purification, 6.
Bromuration. Historique, 2; propres expériences, 33—51.

7. II.

- $C_7H_6O_2$. Acide benzoïque. *P. J. Montagne*. Produit de dédoublement d'une dichlorobenzopinacoline, 267.
- C_7H_7Br . o. Bromotoluène. *F. H. van der Laan*. Préparation, 11. Propriétés physiques, 17. Méthode pour le dosage de l'o. et du p.bromotoluène et du bromure de benzyle dans leurs mélanges, 18—30. Courbe, indiquant les p. d. F. des mélanges d'o. et de p.bromotoluène, 29.
- p. Bromotoluène. *F. H. van der Laan*. Préparation, 9. Propriétés physiques, 17. Dosage: voir o.bromotoluène.
- Bromure de benzyle. *F. H. van der Laan*.
Préparation, 15. Propriétés physiques, 17. Sépara-

tion du bromure de benzyle de l'o. et du p.bromo-toluène à l'aide de la diméthylaniline, 26.
Dosage, 19.

C_7H_9N . o. Toluidine. *F. H. van der Laan*. Purification par l'oxalate, 12.

p. Toluidine. *F. H. van der Laan*. Purification, 12.

$C_7H_{14}O_2$. Acide heptylique. *J. Th. Bornwater*. L'heptylate mercurique, 413.

$C_7H_{15}Cl$. Chlorure d'éthyle-pentaméthylé. *Louis Henry*. Préparation, 112.

$C_7H_{15}Cl$. Chlorure de pentaméthyléthanol. *Louis Henry*, 93, 104.

$C_7H_{15}Br$. Bromure d'éthyle-pentaméthylé. *Louis Henry*. Fournit du hexaméthyléthane en réagissant sur le méthylbromure de magnésium, 87. Préparation, propriétés, 112.

$C_7H_{16}O$. Diméthyl-butylcarbinol. *Louis Henry*. Action du brome, 123.

Isopropyl-propyl-carbinol. *Louis Henry*. Action du brome, 123.

Pentaméthyléthanol. *Louis Henry*. Formation par la réaction de H_3CMgBr sur l'éther chloroisobutyrique, 71. (Note). Formation par la réaction de $(CH_3)_3C-CO-CH_3$ sur CH_3MgBr , par celle de $(CH_3)_2CO$ sur $(CH_3)_3C.MgCl$, 108. Analogie avec la potasse caustique, 110. Se transforme intrégalement en chlorure sous l'action du chlorure acétique, 93. De même par l'action de l'acide chorhydrique, 102. Produit de la réaction du méthyl-bromure de magnésium avec l'oxyde de tétraméthyl-éthylène, 437.

7. III.

$C_7H_3O_2Cl_3$. Acide 2.4.6.trichlorobenzoïque. *P. J. Montagne*. Chlorure. Préparation, 276. Amide. Examen cristallographique, 277. *F. M. Jaeger*.

$C_7H_5O_2Cl$. Acide p.chlorobenzoïque. *P. J. Montagne*. Produit de dédoublement d'une dichlorobenzopinacoline, 268.

- $C_7H_{10}O_9N_4$. Acétone 1.3.dinitro uréthane méthylique. *A. P. N. Franchimont et H. Friedmann*. Préparation, 226.
- $C_7H_{12}O_3N_2$. 1.3. Diacétamino-acétone. *A. P. N. Franchimont et H. Friedmann*. Préparation, 226.
- $C_7H_{12}O_5N_2$. Acétone 1.3.diuréthane méthylique. *A. P. N. Franchimont et H. Friedmann*. Forme toujours le produit de l'action du chloroformiate méthylique sur le chorhydrate de diaminoacétone 224. Propriétés, action de HCl et de l'acide azotique réel, 225—226.

Groupe C_8 .

8. I.

- C_8H_{18} . Hexaméthyléthane. *Louis Henry*. Produit accessoire de la préparation de l'alcool pinacolique, 86. Propriétés 87. Synthèse de l'hexaméthyl-éthane par la bromhydrine du pentaméthyléthanol et le méthylbromure de magnésium, 111. Analogie entre l'hexaméthyléthane et l'éthane perchloré, 113—115.

8. II.

- $C_8H_6O_4$. Acide m.xyllylique. *J. Boeseken*. Préparation au moyen du 2.4.diméthylacétophénone, 286.
- $C_8H_{10}O_7$. Anhydride oxaléthylrique. *D. Mol*. Préparation de l'anhydride oxaléthylrique, 314—388. Propriétés, 388. Décomposition par le gaz ammoniac, 389, par la chaleur 390.
- $C_8H_{16}O_2$. Acétate de diméthyl-propyl-carbinol normal. *Louis Henry*. Préparation, 442. Propriétés, 443.
- Acétate de diméthyl-isopropyl-carbinol. *Louis Henry*. Préparation, propriétés, 440.

8. III.

- $C_8H_{16}OCl_2$ Oxyde d'isobutyle bichloré 1.2.aldéhydrique. *Louis Henry*. Réaction avec le méthylbromure de magnésium, 421.

Groupe C₉.

9. II.

- C₉H₈O₂.** Acide cinnamique. Action de l'hypochlorite de potassium sur l'amide cinnamique. *R. A. Weerman*, 203—206.
- C₉H₁₃N.** Isopropylanilide. Se forme par la réduction du nitrile α -anilido-isobutyrique. *A. Mulder*, 182.
- C₉H₁₈O₂** Acétate de penta-méthyl-éthanol. *Louis Henry*. Préparation, propriétés, 447.

9. III.

- C₉H₁₆O₃N₂.** Carbéthoxylglycylglycine éthylique. *A. D. Donk*, 212.
- C₉H₁₉OCl.** Dérivé isobutylique de la chlorhydrine amylénique.
Louis Henry. Produit principal de la réaction de méthyle-bromure de magnésium sur l'oxyde d'isobutyle bichloré en excès 421; discussion de la réaction, 422.

Groupe C₁₀.

10. I.

- C₁₀H₁₆.** Ocimène. *C. J. Enklaar*, 157—179. Historique 157—160. Préparation de l'ocimène de l'essence de Ocimum Basilicum 161. Propriétés physiques et analyse, 162. Oxydation par le permanganate en solutions aqueuse et acétonique, 163. Hydrogénation, 164. Possède le même squelette carboné que le myrcène 170. Isomérisation par l'action de la chaleur 171—174. Constitution de l'ocimène, 171. Formule stéréochimique, 179.
- Allo-ocimène. *G. J. Enklaar*, 171—179. Produit d'isomérisation de l'ocimène sous l'influence de la chaleur, 171—174. Propriétés, 174—175. Fait renaître de l'ocimène sous l'influence de l'acide sulfurique dilué. Discussion de la formule; l'allo-ocimène est stéréoisomère de l'ocimène, 175—179.
- Myrcène. *C. J. Enklaar*, 157—179. Historique 159. Propriétés, 166. Dérive du diméthyl 2. 6 octane. Formule à accepter pour le myrcène, 170, 171, 176.

- $C_{10}H_{18}$ Dihydro-ocimène. *C. J. Enklaar*, 164—167.
Préparation et propriétés 164—167. Identité avec le dihydromyrcène, 167. Tétrabromure, 167—169.
Dihydromyrcène. *C. J. Enklaar*, 166. Propriétés, 167.

10. II.

- $C_{10}H_{10}O_3$. Acide m.xylène acétonique. *J. Boeseken*.
Oxydation avec une solution de hydroperoxyde, 287.
 $C_{10}H_{12}N_2$. Nitrile α -anilido-isobutyrique. *A. Mulder*.
Préparation, 181. Réduction, 182; fournit de l'isopropylaniline.
 $C_{10}H_{14}O_7$. Anhydride malonéthylique. *D. Mol.* Efforts infructueux pour le préparer, 392—394.
 $C_{10}H_{18}O$. Myrcénol. *J. C. Enklaar*, 169.
Ociménol. *J. C. Enklaar*. Obtenu de l'ocimène par le procédé de Bertram, 169.
 $C_{10}H_{18}Br_4$. Tétrabromure de dihydro-ocimène. *C. J. Enklaar*, 167. Identité avec le tétrabromure de dihydromyrcène, 168.
Tétrabromure de dihydromyrcène. *C. J. Enklaar*. 167.

10. III.

- $C_{10}H_{10}O_4N_4$. Nitrile α -2.4.dinitroanilido-isobutyrique. *A. Mulder*. Préparation, 183; fournit sous l'action de l'acide sulfurique la 2.4 dinitroaniline avant saponification, 184 et 186.
 $C_{10}H_{11}O_6N_3$. Acide 2.4.dinitroanlido-isobutyrique. *A. Mulder*. Préparation par la saponification du nitrile, 186. Préparation, propriétés de l'amide, 185.
 $C_{10}H_{12}O_3N_2$. Acide phénylnitrosamido-isobutyrique. *A. Mulder*. Préparation, et propriétés de l'amide, 184.

Groupe C_{11} .

11. II.

- $C_{11}H_{20}O_2$. Acide undécylénique. *J. Th. Bornwater*.
Undécylénate de méthyle, undécylénate d'éthyle, amide, 410. Méthylamide, préparation, propriétés, 411. Diméthylamide, préparation, propriétés, 411—412.

11. III.

- $C_{11}H_{19}O_2N$. Uréthane du myrcénol. *J. C. Enklaar*, 169.
 Uréthane de l'ociménol. *J. C. Enklaar*, 169.

Groupe C_{12} .

12. II.

- $C_{12}H_{18}O_7$. Anhydride succinéthylique. *D. Mol.* Préparation, 394. Propriétés, 395. Décomposition par le gaz ammoniac, 396.

12. III.

- $C_{12}H_{13}O_5N_2$. Dinitrobenzopipéridides. *A. P. N. Franchimont, W. van Rijn et H. Friedmann*. Préparation avec les chlorures des acides dinitrobenzoïques 1.2.4. et 1.3.5., 238. Remarque sur les points de fusion, 239. Ne sont pas attaqués par l'acide azotique réel à froid, 239.
- $C_{12}H_{14}O_5N_2$. Orthonitrobenzopipéridide. *A. P. N. Franchimont, W. van Rijn et H. Friedmann*. Préparation. Action de l'acide azotique réel, 231. *F. M. Jaeger*. Examen cristallographique, 233—235.
- Métanitrobenzopipéridide. *A. P. N. Franchimont, W. van Rijn et H. Friedmann*. L'acide azotique réel la laisse intacte, 232. Ne cristallise pas avec de l'eau, 233.
- Paranitrobenzopipéridide. *A. P. N. Franchimont, W. van Rijn et H. Friedmann*. Préparation. L'acide azotique réel la laisse intacte, 232. *F. M. Jaeger*. Examen cristallographique, 235—237.

Groupe C_{13} .

13. II.

- $C_{13}H_{11}Cl$. 4. Chlorodiphénylméthane. *P. J. Montagne*. Préparation, 267.

13. III.

- $C_{13}H_8OCl$. 4. 4' Dichlorobenzophénone. *P. J. Montagne*. Obtenu par l'oxydation du dichlorotriphénylméthane, 257—258.

- $C_{13}H_7OCl_3$. 2.4.6. Trichlorobenzophénone. *P. J. Montagne*. Préparation avec le 1.3.5 trichlorobenzène et le chlorure de benzoyle 273, avec le 2.4.6 trichlorobenzoyl et le benzène, 276. *F. M. Jaeger*. Examen cristallographique, 275 et 279.
- $C_{13}H_5OCl_2$. 4.4' dichlorobenzophénone. *P. J. Montagne*. Produit d'oxydation d'un mélange de deux chloro-triphénylméthanés, 271—272.
- $C_{13}H_9OCl$. 4. chlorobenzophénone. *P. J. Montagne*. Préparation, 262—264.
- $C_{13}H_{11}OCl$. 4. Chlorobenzhydrol. *P. J. Montagne*. Préparation, 266.
- $C_{13}H_{22}O_2N_2$. Malonpipéridide. *A. P. N. Franchimont, W. van Rijn et H. Friedman*. Préparation, 229.

Groupe C_{11} .

14. II.

- $C_{11}H_{22}O_7$. Anhydride glutaréthylque. *D. Mol*. Préparation, propriétés, 398.
- $C_{11}H_{34}O_3$. Hydrate du pentaméthyléthanol. *Louis Henry*, 437, 445.

14. III.

- $C_{11}H_{24}O_2N_2$. Succinpipéridide. *A. P. N. Franchimont, W. van Rijn et H. Friedmann*. Préparation. Action de l'acide azotique réel, 230.

Groupe C_{17} .

17. II.

- $C_{17}H_{12}O$. Phényle- α -naphtylcétone. *P. J. Montagne*. Préparation, 280. *F. M. Jaeger*, Examen cristallographique, 283.
- Phényle- β -naphtylcétone. *P. J. Montagne*. Préparation, 280. *F. M. Jaeger*. Ne forme pas des cristaux mixtes avec la phényl- α -naphtylcétone, 284.

- C₁₇H₁₈O.** Tétraméthyl 2.4.2'.4'. benzophénone.
J. Boeseken. Préparation par la décomposition du
 m. xylolate de chaux comme preuve de constitution,
 287. Poids spécifique, 288.

Groupe C₁₉.

19. II.

- C₁₉H₁₄Cl₂.** Dichlorotriphénylméthane. *P. J. Montagne.*
 Est un des produits dédoublement de la dichlorobenzo-
 pinacoline, 257, 271.
- C₁₉H₁₅Cl.** Chlorotriphénylméthane. *P. J. Montagne.*
 Le chlorotriphénylméthane résultant du dédoublement
 de la dichlorobenzipinacoline est le 4. chloro-
 triphénylméthane, 271.
- C₁₉H₁₆O.** Triphénylcarbinol. *Louis Henry.* Se transforme
 en éther chlorhydrique par l'action du chlorure
 d'acétyle, 94. Discussion des résultats de M.M.
 Allen et Kölliker 95—96.

Groupe C₂₆.

26. II.

- C₂₆H₂₀O.** Benzapinacoline. Voir: Benzapinacone:
- C₂₆H₂₂O₂.** Benzopinacone. *P. J. Montagne.* Sur l'influence
 du groupe phénylique dans la transformation des
 benzopinacones en benzopinacolines 253—272.

26. III.

- C₂₆H₂₀O₂Cl₂.** s-4.4'. Dichlorobenzopinacone. *P. J.*
Montagne. Préparation, 264. Transformation par
 le chlorure d'acétyle, 267—271.

Groupe C₂₇.

27. II.

- C₂₇H₄₆O.** Cholestérine. *F. M. Jaeger.* Propriétés physi-
 ques et transitions mutuelles des phases liquides
 anisotropes des éthers-sels de la cholestérine et des
 acides gras à grand nombre d'atomes de carbone,
 311—325. Préparation des éthers-sels, 322. Descrip-
 tion générale, 313. Conduite thermométrique de
 l'heptylate, 315; du nonylate, 315—316; du

laurate, 316—319; du myristate, 319; du palmirate, 320; du stéarate, 320. Conduite microscopique de ces dérivés, 320—325. Pouvoir rotatoire des sels de cholestérine en solution benzénique, 348—453. Voir aussi le mot phytostérine dans la Table analytique des matières.

C₂₇H₄₈O. Dihydrocholestérine. *F. M. Jaeger*. Acétate et butyrate normal de la dihydrocholestérine, 353—355.

Groupe C₃₀.

30. II.

C₃₀H₅₀O. β -Phytostérine. *F. M. Jaeger*. Voir aussi le mot phytostérine dans la Table analytique des matières. Butyrate normal de la β -phytostérine, 344; isobutyrate, 345; valérate normal, 345; l'isovalérate, 547. Pouvoir rotatoire en solution benzénique des sels de β -phytostérine, 348—353.

ERRATA.

- Page 1, ligne 6 en remontant, au lieu de : bromure, il faut lire : chlorure.
- „ 56, ligne 7-10 en remontant, au lieu de : $\begin{matrix} 17^\circ \\ 42^\circ \end{matrix} > 15^\circ$ il faut lire : $\begin{matrix} 17 \\ 32 \end{matrix} > 15$
- „ 58, ligne 11 en remontant, au lieu de : $\begin{matrix} 34^\circ \\ 66^\circ \end{matrix} > 32^\circ$ il faut lire : $\begin{matrix} 17 \\ 66 \end{matrix} > 32.$
- „ 70, ligne 15 en descendant, au lieu de : $\begin{array}{c} | \\ \text{HC} - \text{Cl} \end{array}$, il faut lire $\begin{array}{c} | \\ \text{HC} - \text{Cl} \end{array}$.
- „ 79, ligne 1 en descendant, au lieu de : $\begin{array}{c} \text{Pb} > \text{O} \\ \text{Pb} > \text{O} \\ \text{Pb} > \text{O} \end{array}$ il faut lire : $\begin{array}{c} \text{Pb} > \text{O} \\ \text{Pb} > \text{O} \\ \text{Pb} > \text{O} \end{array}$
- „ 106, ligne 7 en descendant, au lieu de : $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{H}_3\text{C})_2 - \text{C} < \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \end{array}$, il faut lire : $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2 - \text{C} < \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array}$
- „ 127, ligne 1 en descendant, au lieu de : (CO)Cl, il faut lire : (HO)Cl.
- „ 134, ligne 2 en descendant, au lieu de : s'efforça, il faut lire : s'efforça.
- „ 135, ligne 11 en descendant, au lieu de : se de, il faut lire : sel de.
- „ 162, ligne 16 en descendant, au lieu de : Quan, il faut lire : Quant.
- „ 185, ligne 7 en descendant, au lieu de : $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$, il faut lire : $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$.
- „ 191, ligne 7 en descendant, au lieu de : $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, il faut lire : $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$.
- „ 196, ligne 2 en descendant, au lieu de : nalyse, il faut lire : analyse.
- „ 196, ligne 3 en descendant, au lieu de : aiment, il faut lire : vraiment.
- „ 207, la note ¹⁾ au lieu de : Ber.d.D.Ch.G. 1905 p. 436, il faut lire : Ber.d.Ch.G.1901. p. 436 et 2870.
- „ 255, la note, ligne 7 en ascendant, au lieu de : diphénylphenanthrène, il faut lire : diphénylphenanthrone.
- „ 306, ligne 5 en remontant, au lieu de : $\frac{\mu_\infty}{\nu}$, il faut lire : $\mu_\infty \nu$.
- „ 379, ligne 15 en descendant, au lieu de : succinate mixte d'éthyl et de sodium, il faut lire : du succinate neutre de sodium.
- „ 386, ligne 7 en descendant, au lieu de : et en excès, il faut lire : en excès.
- „ 469, ligne 1 en descendant, au lieu de : $\text{C}_3\text{H}_4\text{ON}_2$, il faut lire : $\text{C}_3\text{H}_5\text{ON}_2$.

2