



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

FONDÉ PAR
**M.M. W. A. VAN DORP †, A. P. N. FRANCHIMONT,
S. HOOGEWERFF, E. MULDER et A. C. OUDEMANS Jr. †.**

CONTINUÉ AVEC
**M.M. A. F. HOLLEMAN, P. VAN ROMBURCH, J. BÖESEKEN,
J. J. BLANKSMA et F. M. JAEGER.**

BUREAU ACTUEL DE LA RÉDACTION

**M.M. A. P. N. FRANCHIMONT, J. J. BLANKSMA
et J. BÖESEKEN.**

TOME XXXVI.
(3^e Série T. VI.)

*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.

La constitution des chlorures de la formaldoxime et la force des bases dont ils dérivent.

PAR M. C. H. SLUITER.

Introduction.

La première publication sur la formaldoxime est celle de R. SCHOLL¹). Le seul passage où il parle des sels de cette substance est le suivant (page 579): „Je n'ai pas réussi jusqu'à présent à transformer la formaldoxime en d'autres dérivés, en sels par exemple. Il est vrai que l'acide chlorhydrique gazeux sec fait naître immédiatement dans sa solution éthérée un chlorure soluble dans l'eau et devenant rapidement pâteux à l'air; mais la teneur en chlore de ce sel indique une transformation ultérieure ou bien l'existence d'un mélange (C'est nous qui soulignons).

Plus tard W. R. DUNSTAN et A. L. BOSSI²) ont répété ses expériences et les ont poussées beaucoup plus loin. Parlant des sels, ils disent à la page 353: „Dans l'absence d'eau l'oxiune se combine avec des acides pour former des sels, dont plusieurs ont été cristallisés; le bromure et le chlorure en particulier sont des composés cristallisés bien déterminés et qu'on obtient aisément à l'état pur. *L'analyse*

¹) Berichte, 24, 573 (1891).

²) Journ. Chem. Soc. 73, 353 (1898).

a fait découvrir le fait remarquable et inattendu que ces sels contiennent trois molécules de formaldoxime combinées avec une molécule d'acide (C'est nous qui soulignons). Leurs formules sont donc $(\text{CH}_2 : \text{NOH})_3 \text{ HCl}$ et $(\text{CH}_2 : \text{NOH})_3 \text{ Br.}'$

A la page 356 ils décrivent la recristallisation du sel dissous dans l'alcool méthylique. Ils y mentionnent trois analyses concordantes du chlorure. Ensuite: „*Les déterminations du chlore dans différens échantillons plusieurs fois recristallisés donnèrent des résultats confirmant ceux que nous venons de mentionner!* (C'est nous qui soulignons). — D'autres publications sur ce sujet ne me sont pas connues.

Les contradictions dans les résultats obtenus jusqu'ici, ainsi que le fait que la force de la base formaldoxime n'avait pas encore été mesurée, m'ont amené à examiner plus amplement les chlorures et à déterminer la force des bases dont ils dérivent, par la mesure de la vitesse de la saponification qu'ils produisent dans l'acétate d'éthyle, ainsi que par celle de la vitesse de l'inversion qu'ils produisent dans la saccharose.

Préparation des chlorures.

Un mélange de quantités équimoléculaires d'hydroxylamine et de formaldéhyde en solution aqueuse, épuisé par l'éther et séché sur du chlorure de calcium, donne une solution de formaldoxime. Avec de l'acide chlorhydrique gazeux sec, cette solution donne un précipité blanc amorphe d'un chlorure. En dissolvant ce sel dans de l'alcool méthylique bouillant et en ajoutant après refroidissement un grand excès d'éther sec, on obtient une huile incolore qui, après un temps plus ou moins long, se solidifie et forme une masse cristalline. Lorsqu'on a essoré cette masse et qu'on l'a lavée avec de l'éther sec, elle dégage, tant dans le vide en présence d'acide sulfurique que dans l'air après un temps plus long, des quantités considérables d'acide chlorhydrique. Pour empêcher autant que possible

ce dégagement, j'ai séché le produit une fois recristallisé à 60° environ dans un rapide courant d'air, qui avait traversé un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique avec une forte proportion d'acide chlorhydrique: de cette façon, ce courant d'air ne pouvait enlever au sel aucune quantité notable d'acide chlorhydrique. — La méthode la plus simple d'analyser le sel consistait dans un titrage avec de la soude caustique et de la phénolphthaleïne comme indicateur: l'acide chlorhydrique en dissolution aqueuse est détaché alors par hydrolyse.

Le dépôt cristallin, tel qu'on l'obtient de prime abord, que nous appellerons *A* et qui a la formule $(CH_2 : NOH)_x \cdot HCl$, donna les résultats suivants.

226 mgr. de sel neutralisent 29.8 c. c. de NaOH 0.0881 N.

Calculé $x = 1.102$.

303 mgr. de sel neutralisent 40.1 c. c. de NaOH 0.0881 N.

Calculé $x = 1.094$.

241 mgr. de sel neutralisent 31.85 c.c. de NaOH 0.0881 N.

Calculé $x = 1.097$.

On peut en conclure — en admettant que le séchage a malgré tout enlevé une faible quantité d'acide chlorhydrique — que le sel primitivement formé contient autant de molécules d'oxime que de molécules d'acide chlorhydrique, exactement comme dans le cas des termes ultérieurs de la même série, par exemple dans celui de $CH_3CH : NOH \cdot HCl$, etc.

Par une recristallisation répétée du sel dissous dans l'alcool méthylique, suivie d'un séchage plus ou moins long dans le vide en présence d'acide sulfurique et ensuite en présence de potasse caustique, j'ai obtenu les produits suivants, dont je me suis servi pour les mesures des vitesses de saponification et d'inversion.

B. $(CH_2 : NOH)_x \cdot HCl$.

269 mgr. de sel neutralisent 28.4 c.c. de NaOH 0.0881 N.

Calculé $x = 1.577$.

216 mgr. de sel neutralisent 22.75 c.c. de NaOH 0.0881 N.

Calculé $x = 1.5$.

C. ($\text{CH}_2:\text{NOH}$)_x. HCl.

252 mgr. de sel neutralisent 21.2 c.c. de NaOH 0.0881 N.

Calculé x = 2.185.

240 mgr. de sel neutralisent 20.2 c.c. de NaOH 0.0881 N.

Calculé x = 2.183.

D. ($\text{CH}_2:\text{NOH}$)_x. HCl.

262 mgr. de sel neutralisent 20.4 c.c. de NaOH 0.0881 N.

Calculé x = 2.424.

264 mgr. de sel neutralisent 19.2 c.c. de NaOH 0.0881 N.

Calculé x = 2.418.

E. ($\text{CH}_2:\text{NOH}$)_x. HCl.

284 mgr. de sel neutralisent 20.4 c.c. de NaOH 0.0881 N.

Calculé x = 2.760.

268 mgr. de sel neutralisent 19.25 c.c. de NaOH 0.0881 N.

Calculé x = 2.700.

F. ($\text{CH}_2:\text{NOH}$)_x. HCl.

210 mgr. de sel neutralisent 13.9 c.c. de NaOH 0.0881 N.

Calculé x = 2.997.

227 mgr. de sel neutralisent 15.0 c.c. de NaOH 0.0881 N.

Calculé x = 3.003.

Même après avoir été conservé durant des mois dans le vide audessus de potasse caustique, le dernier produit ne céda plus d'acide chlorhydrique. Les produits qui contenaient environ deux molécules d'oxime contre une molécule d'acide chlorhydrique étaient moins stables: conservés dans un flacon bien fermé, ils se montrèrent liquéfiés en partie après six mois sans que leur composition primitive eût changé. L'huile dont nous avons parlé plus haut et qui ne se solidifia pas après un refroidissement prolongé à — 20°, prouva contenir beaucoup d'acide chlorhydrique après avoir été séchée dans un courant d'air.

Huile ($\text{CH}_2:\text{NOH}$)_x. HCl.

177 mgr. d'huile neutralisent 15.9 c.c. de NaOH 0.0881 N.

Calculé x = 1.996.

207 mgr. d'huile neutralisent 18.65 c.c. de NaOH 0.0881 N.

Calculé x = 1.987.

Distillée sous la pression d'une atmosphère, cette huile éprouva à 110° environ une décomposition accompagnée

d'un fort dégagement d'acide chlorhydrique, décomposition semblable à celle qu'éprouvèrent les sels solides à 130° environ.

En préparant le chlozure à l'aide de la solution éthérée de formaldoxine, j'ai ajouté à cette solution des quantités extrêmement variables d'acide chlorhydrique, dissous dans de l'éther sec. Dans chaque cas le sel primitivement formé, après avoir été dissous dans l'alcool méthylique et recristallisé une seule fois, montrait la même composition: il contenait des nombres égaux de molécules d'oxime et d'acide chlorhydrique. Et toujours ce sel, après avoir séjourné dans le vide durant un temps suffisamment long, se changeait en un sel composé de trois molécules d'oxime et d'une molécule d'acide chlorhydrique.

J'en conclus, conformément au résultat de SCHOLL (l. c.) qu'un changement se produit dans la nature de la molécule du sel. C'est par mes expériences sur la vitesse de la saponification, produite par ce sel dans l'acétate d'éthyle, ainsi que sur celle de l'inversion qu'il produit à 25° dans le saccharose, que j'ai tâché de trouver une réponse à la question de savoir, si le changement de la molécule consiste uniquement dans le détachement d'acide chlorhydrique ou bien s'il se produit simultanément un changement dans la molécule de la base. En effet les constantes de ces vitesses permettent de calculer le degré de l'hydrolyse et par conséquent la constante de la dissociation de la base.

Saponification de l'acétate éthylique.

Cette saponification a lieu suivant la formule

$$C = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - z_1}{a - z_2},$$

où C désigne la constante de la vitesse; a la quantité de soude caustique, en c.c. nécessaire pour neutraliser une quantité donnée de solution après un temps infiniment long; z_2 et z_1

les nombres correspondants de c.c. pour le cas où la réaction a eu lieu durant t_2 ou t_1 , minutes.

Dans toutes les expériences, 100 c.c. d'une solution d'acétate d'éthyle renfermant 0.2 mol. gramme par litre furent mélangés avec 100 c.c. d'une solution du sel d'oxime ou avec 100 c.c. d'une solution d'acide chlorhydrique équivalente à la première. Pour contrôler la composition du mélange, 10 c.c. de ce mélange furent titrés immédiatement avec de la soude caustique et de la phénolphthaléine. Ensuite la solution fut répartie entre un certain nombre de petits vases qui furent entièrement remplis de manière à pouvoir être immergées cependant dans le thermostat jusqu'à une grande profondeur. Pour obtenir ces vases, des tubes à essai assez longs et assez larges furent un peu rétrécis à 6 c.m. environ du fond, de sorte que de petits bouchons s'y adaptaient exactement à l'endroit indiqué. Chacun de ces bouchons était attaché à une baguette de verre dont l'extremité supérieure dépassait tant soit peu l'orifice du tube. De cette façon environ 20 c.c. de la solution pouvaient être enfermés dans la partie inférieure de chaque tube; d'où l'on pouvait les retirer avec une pipette, après avoir enlevé le bouchon à l'aide de la baguette. Cette méthode a l'avantage d'empêcher une partie de l'acétate d'éthyle de se vaporiser pendant la saponification. Si l'on conserve au contraire la solution dans un grand vase d'où l'on retire une portion après l'autre, un espace toujours plus grand se remplit de vapeur pendant la saponification. Dans ce cas c'est surtout la valeur de a qui devient inexacte.

Pour éliminer autant que possible l'influence sur la vitesse de réaction des molécules neutres du sel d'oxime partiellement hydrolysé, j'ai ajouté constamment à l'acide chlorhydrique dont l'action saponifiante devait être comparée à celle du sel d'oxime, une quantité de chlorure de sodium équivalente à peu près à la partie non hydrolysée du sel d'oxime. A cet effet il fallait déterminer approximativement le degré de l'hydrolyse avec de l'acide chlorhydrique pur,

avant de faire l'expérience définitive avec l'acide chlorhydrique contenant du chlorure de sodium. Voici les résultats numériques des expériences définitives.

0.200 HCl + 0.16 NaCl.

Minutes	c.c. NaOH	$z_i = 22.7$	$z_i = 23.65$	$z_i = 25.1$
0	22.7			
65	23.65			
190	25.1	61.32		
390	27.1	62.88	62.37	64.35
710	29.2	62.04	61.69	62.29
∞	32.9			

$$\text{Moyenne } C = 62.40$$

0.200 HCl + 0.13 NaCl.

Minutes	c.c. NaOH	$z_i = 20.2$	$z_i = 22.55$	$z_i = 23.6$
0	20.2			
200	22.55			
315	23.6	62.73	61.75	
430	24.5	62.67	62.18	62.51
570	25.4	62.40	61.94	62.01
∞	29.5			

$$\text{Moyenne } C = 62.28$$

0.100 HCl + 0.08 NaCl.

Minutes	c.c. NaOH.	$z_i = 11.8$	$z_i = 14.9$	$z_i = 18.7$
0	11.8			
475	14.9	29.61		
1400	18.7	29.69	29.73	
1930	20.0	29.64	29.65	29.50
2770	21.3	29.56	29.54	29.43
∞	23.0			

$$\text{Moyenne } C = 29.60$$

0.100 HCl + 0.05 NaCl

Minutes	c.c. NaOH	$z_i = 11.35$	$z_i = 12.65$	$z_i = 14.7$
0	11.35			
200	12.65			
585	14.7	29.54	29.52	
1420	17.65	29.39	29.36	29.29
1680	18.3	29.56	29.56	29.56
∞	21.55			

$$\text{Moyenne } C = 29.47$$

0.050 HCl + 0.03 NaCl

M i n u t e s	c.c. NaOH	$z_1 = 12.2$	$z_1 = 20.0$	$z_1 = 22.0$
0	12.2			
1265	20.0	14.70		
1700	21.0	14.70	14.71	
2830	26.0	14.69	14.69	14.68
4190	29.2	14.74	14.77	14.78
∞	34.6			

Moyenne C = 14.72**0.050 HCl + 0.02 NaCl**

M i n u t e s	c.c. NaOH	$z_1 = 10.1$	$z_1 = 13.0$	$z_1 = 16.6$
0	10.1			
580	13.0			
1380	16.6	14.21	14.14	
1540	17.4	14.21	14.15	14.19
2030	19.1	14.27	14.24	14.37
∞	28.7			

Moyenne C = 14.22**0.200 (CH₂:NOH)_x . HCl x = ± 1 (A)**

M i n u t e s	c.c. NaOH	$z_1 = 22.7$	$z_1 = 23.4$	$z_1 = 25.4$
0	22.7			
355	23.4			
1515	25.4	8.812	8.848	
2370	26.6	8.831	8.852	8.865
3590	28.0	8.869	8.888	8.908
∞	32.9			

Moyenne C' = 8.859**0.100 (CH₂:NOH)_x . HCl x = ± 1 (A)**

M i n u t e s	c.c. NaOH	$z_1 = 11.35$	$z_1 = 13.65$	$z_1 = 14.65$
0	11.35			
1950	13.65			
2970	14.65	5.718	5.765	
4220	15.7	5.720	5.744	5.78
5660	16.7	5.706	5.711	5.692
7145	17.55	5.689	5.687	5.670
∞	21.55			

Moyenne C' = 5.712

0.050 (CH₂:NOH)_x · HCl x = ± 1 (A)

M i n u t e s	c.c. NaOH	z₁ = 10.0	z₁ = 14.6	z₁ = 16.3
0	10.0			
3200	14.6			
4650	16.3	3.863	3.876	
6800	18.45	3.868	3.878	3.880
9400	20.5	3.841	3.832	3.819
∞	28.6			

Moyenne C' = 3.857**0.200 (CH₂:NOH)_x · HCl x = ± 2.4 (D)**

M i n u t e s	c.c. NaOH	z₁ = 22.7	z₁ = 24.4	z₁ = 25.5
0	22.7			
400	24.4			
710	25.5	19.63	19.42	
1350	27.8	19.30	19.07	18.91
2070	28.8	19.12	18.95	18.86
∞	32.9			

Moyenne C' = 19.16**0.100 (CH₂:NOH)_x · HCl x = ± 2.4 (D)**

M i n u t e s	c.c. NaOH	z₁ = 11.35	z₁ = 12.75	z₁ = 14.4
0	11.35			
570	12.75			
1410	14.4	10.94	10.74	
2100	15.55	10.97	10.86	11.04
2730	16.4	10.87	10.77	10.79
3415	17.25	10.98	10.93	11.01
∞	21.55			

Moyenne = 10.90**0.050 (CH₂:NOH)_x · HCl x = ± 2.4 (D)**

M i n u t e s	c.c. NaOH	z₁ = 12.5	z₁ = 18.4	z₁ = 20.1
0	12.5			
1860	18.4	7.136		
2520	20.1	7.144	7.168	
4150	23.4	7.163	7.183	7.191
5730	26.3	7.252	7.313	7.343
∞	34.9			

Moyenne = 7.201

0.200 (CH₂:NOH)_x. HCl x = ± 3 (F)

M i n u t e s	c.c. NaOH	z₁ = 22.7	z₁ = 24.9	z₁ = 27.7
8	22.7			
500	24.9			
1370	27.7	21.36	21.50	
1860	28.8	21.28	21.34	21.06
3300	30.9	21.44	21.47	21.50
∞	32.9			

Moyenne = 21.37**0.100 (CH₂:NOH)_x. HCl x = ± 3 (F)**

M i n u t e s	c.c. NaOH	z₁ = 12.05	z₁ = 16.0	z₁ = 16.85
0	12.05			
1380	16.0			
1780	16.85	13.66		
2880	18.7	13.58	13.52	
4280	20.3	13.54	13.49	13.45
∞	23.25			

Moyenne = 13.52**0.050 (CH₂:NOH)_x. HCl x = ± 3 (F)**

M i n u t e s	c.c. NaOH	z₁ = 11.4	z₁ = 16.0	z₁ = 19.0
0	11.4			
1370	16.0			
2500	19.0	8.096	8.087	
3230	20.6	8.063	8.034	7.945
4170	22.4	8.069	8.054	8.030
∞	31.8			

Moyenne C' = 8.047**0.100 (CH₂:NOH)_x. HCl (huile) x = ± 2**

M i n u t e s	c.c. NaOH	z₁ = 10.1	z₁ = 11.2	z₁ = 14.75
0	10.1			
185	11.2			
1075	14.75	28.00	27.67	
1330	15.45	27.96	27.71	27.81
1740	16.85	27.83	27.63	27.55
∞	19.4			

Moyenne C' = 27.77

0.050 (CH₂: NOH)_x. HCl (huile) x = ± 2

M i n u t e s	c.c. NaOH	z₁ = 10.1	z₁ = 15.6	z = 16.6
0	10.1			
1090	15.6			
1340	16.6	13.93	13.80	
1750	18.05	13.84	13.62	13.51
3200	22.0	13.86	13.80	13.80
∞	28.7			

$$\text{Moyenne C}' = 13.77$$

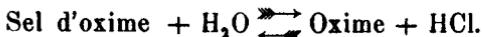
J'ai constamment prélevé 10 c.c. avec la pipette lorsqu'il s'agissait du titrage des solutions 0.2 et 0.1 N; tandis que 20 c.c. furent pris pour le titrage des solutions 0.05 N. La solution de soude caustique était 0.0881 N ou 0.1000 N, comme il ressort clairement des premiers titrages. Dans les cas, où pratiquement la fin de la saponification à une température de 25° ne pouvait être atteinte qu'après plusieurs semaines, j'ai constaté la saponification totale en chauffant la solution à 80° environ durant quelques heures dans un vase fermé et en la titrant après refroidissement.

Ces données permettent de calculer le degré de l'hydrolyse (x) lorsque celui-ci n'est ni trop élevé ni trop bas ($10\% < x < 90\%$). On peut poser alors approximativement

$$x = \frac{C'}{C}$$

où C représente la constante de la réaction pour l'acide chlorhydrique et C' la constante correspondante pour le sel chlorhydrique. En effet, le changement, que produit dans le degré d'ionisation de l'acide la présence de molécules de sel neutre, est compensé par l'accélération catalytique de la saponification par les mêmes molécules. On peut donc admettre qu'il y a proportionnalité entre la vitesse de la saponification et la concentration de l'acide libre.

Dans la solution du sel d'oxime, on a l'équilibre suivant:



Concentrations: N. (1-x) N. x N. x.

Comme l'oxime libre n'est presque pas ionisé on peut considérer l'expression $N \cdot (1-x) \gamma_1$ comme représentant la concentration des cations d'oxime et l'expression $N \cdot x \cdot \gamma_2$ comme représentant celle des ions H, en désignant par γ_1 et γ_2 les degrés de dissociation du sel d'oxime et de l'acide chlorhydrique respectivement. La concentration de l'oxime libre est alors $N \cdot x$, et d'après la loi de l'action des masses nous avons, en appelant k_b la constante de dissociation de la base

$$k_b = \frac{(OH) [N (1-x) \cdot \gamma_1]}{N \cdot x}.$$

De même k_w , constante de dissociation de l'eau, a la valeur (H). (OH) = $N \cdot x \cdot \gamma_2$ (OH).

Par conséquent

$$\frac{k_b}{k_w} = \frac{N (1-x) \cdot \gamma_1}{(Nx) (Nx \cdot \gamma_2)} = \frac{\gamma_1 (1-x)}{Nx^2 \cdot \gamma_2}.$$

Si l'on admet que pour les concentrations employées ($N = 0.2$ jusqu'à 0.05) les degrés de dissociation du sel et de l'acide chlorhydrique sont égaux, on a $\gamma_1 = \gamma_2$, et

$$k_b = \frac{1-x}{k_w \cdot N \cdot x^2}.$$

$$A 25^\circ \text{ on a } k_w = 11 \cdot 10^{-14}.$$

Partant de ces données, j'ai calculé k_b pour trois concentrations tant pour la base qui peut se combiner avec une seule molécule d'acide chlorhydrique que pour celle qui peut se combiner avec trois d'entre elles.



N. sel	C'	N. HCl	C	x	$k_b \cdot 10^{-13}$
0.050	3.857	0.050 + 0.03 NaCl	14.72	0.2620	23.5
0.100	5.712	0.100 + 0.08 ,	29.60	0.1930	24.05
0.200	8.859	0.200 + 0.16 ,	62.0	0.1419	23.65



N. sel	C'	N. HCl	C	x	$k_b \cdot 10^{-13}$
0.050	8.047	$0.050 + 0.02 \text{ NaCl}$	14.22	0.5659	3.007
0.100	13.52	$0.100 + 0.05$	29.47	0.4587	2.854
0.200	21.37	$0.200 + 0.13$	62.28	0.3431	3.097

Les sels qui, sur une molécule d'acide chlorhydrique, contiennent moins de trois et plus d'une molécule d'oxime, donnent des valeurs de k_b intermédiaires entre celles calculées ici.

Pour le sel oléagineux, x est à peu près égale à 1, de sorte qu'on ne peut calculer k_b avec une approximation suffisante. Pour ce sel k_b devient beaucoup plus petite que pour les sels solides.

Inversion du saccharose.

Pour contrôler les valeurs calculées de k_b j'ai comparé entre elles la vitesse d'inversion du saccharose à 25° par les sels d'oxime et celle de l'inversion que produisent des quantités équivalentes d'acide chlorhydrique, mélangées avec des quantités convenables de chlorure de sodium afin d'éliminer l'action catalytique des molécules de sel neutre. A cet effet une solution stérilisée de saccharose (20%) fut mélangée avec un volume égal d'une solution également stérilisée du sel d'oxime ou d'acide chlorhydrique; le mélange fut réparti entre un certain nombre de tubes de polarimètre d'une longueur de 189.4 mm., lesquels furent suspendus dans le thermostat. La rotation initiale était de 12.4 et la rotation finale de 3.9° (= a). La concentration du sel aussi bien que celle de l'acide chlorhydrique fut déterminée par titrage avec de la soude caustique. La formule qui s'applique au cas de la saponification est encore valable ici, savoir

$$C = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - z_1}{a - z_2},$$

où z_1 et z_2 désignent maintenant les rotations après t_1 et t_2 minutes respectivement.

0.200 HCl + 0.13 NaCl.

Minutes	Rotation	$z_1 = 12.4^\circ$	$z_1 = 10.2^\circ$	$z_1 = 7.35^\circ$
0	12.4°			
80	10.2°			
200	7.35°	80.55	81.76	
280	5.8°	80.50	81.20	80.38
375	4.25°	80.28	80.97	79.97
715	0.45°	80.23	80.42	80.11
∞	— 3.9°			

Moyenne C = 80.58

0.100 HCl + 0.05 NaCl.

Minutes	Rotation	$z_1 = 12.4^\circ$	$z_1 = 10.2^\circ$	$z_1 = 9.75^\circ$
0	12.4°			
160	10.25°			
200	9.75°	38.56	39.00	
720	4.7°	38.58	38.61	38.58
990	2.9°	38.35	38.22	38.31
1460	0.55°	38.61	38.65	38.62
∞	— 3.9°			

Moyenne C = 38.55.

0.050 HCl + 0.02 NaCl.

Minutes	Rotation	$z_1 = 12.4^\circ$	$z_1 = 9.9^\circ$	$z_1 = 8.1^\circ$
0	12.4°			
390	9.9°			
730	8.1°	18.23		
810	7.7°	18.24	18.26	18.38
1520	4.7°	18.27	18.18	18.32
2210	2.5°	18.37	18.33	18.45
2890	0.9°	18.42	18.35	18.42
∞	— 3.9°			

Moyenne C = 18.32.

0.200 ($\text{CH}_2 : \text{NOH}$)_x . HCl $x = \pm 3$ (F).

Minutes	Rotation	$z_1 = 12.4^\circ$	$z_1 = 10.5^\circ$	$z_1 = 9.0^\circ$
0	12.4°			
200	10.5			
380	9.0°	26.73	26.56	
810	6.0°	26.74	26.69	26.74
1530	2.45°	26.75	26.73	26.76
∞	— 3.9°			

Moyenne C = 26.71

0.100 (CH₂:NOH)x . HCl x = ± 3 (F)

Minutes	Rotation	$z_i = 12.4^\circ$	$z_i = 9.3^\circ$	$z_i = 6.75^\circ$
0	12.4°			
520	9.3°			
1050	6.75°	17.60	17.59	
2050	3.2°	17.61	17.60	17.61
3080	0.75°	17.68	17.70	17.73
∞	— 3.9°			

Moyenne C' = 17.64**0.050 (CH₂:NOH)x . HCl x = ± 3 (F)**

Minutes	Rotation	$z_i = 12.4^\circ$	$z_i = 10.3^\circ$	$z_i = 8.7^\circ$
0	12.4°			
580	10.3°			
1110	8.7°	10.07	9.982	
2100	6.1°	10.10	10.02	10.14
3230	3.85°	10.00	9.962	9.959
∞	— 3.9°			

Moyenne C' = 10.03**0.200 (CH₂:NOH)x x = ± 2.7 (E).**

Minutes	Rotation	$z_i = 12.4^\circ$	$z_i = 10.8^\circ$	$z_i = 8.6^\circ$
0	12.4°			
170	10.8°			
450	8.6°	25.63	25.14	
1290	3.8°	25.25	25.07	25.05
1870	1.6°	25.23	25.11	25.11
∞	— 3.9°			

Moyenne C' = 25.20**0.200 (CH₂:NOH)x . HCl . x = ± 2.4 (D)**

Minutes	Rotation	$z_i = 12.4^\circ$	$z_i = 11.8^\circ$	$z_i = 9.45^\circ$
0	12.4°			
145	11.8°			
380	9.45°			
660	7.6°	23.49	23.52	23.14
1500	3.3°	23.66	23.95	23.94
2100	1.3°	23.63	23.83	23.81
∞	— 3.9°			

Moyenne C' = 23.66

0.200 ($\text{CH}_2 : \text{NOH}$)_x. HCl $x = \pm 2.2$ (C)

Minutes	Rotation	$z_1 = 12.4^\circ$	$z_1 = 9.6^\circ$	$z_1 = 7.75^\circ$
0	12.4°			
375	9.6°			
660	7.75°	22.10	22.43	
1500	3.65°	22.28	22.44	22.45
2100	1.7°	22.10	22.16	22.10
∞	— 3.9°			

Moyenne C' = 22.26

0.100 ($\text{CH}_2 : \text{NOH}$)_x. HCl $x = \pm 1.6$ (B)

Minutes	Rotation	$z_1 = 12.4^\circ$	$z_1 = 8.3^\circ$	$z_1 = 6.7^\circ$
0	12.4°			
990	8.3°	12.71		
1480	6.7°	12.63	12.47	
2440	4.1°	12.67	12.64	12.73
4260	0.8°	12.68	12.67	12.71
∞	— 3.9.			

Moyenne C' = 12.66

0.050 ($\text{CH}_2 : \text{NOH}$)_x. HCl $x = \pm 1.6$ (B)

Minutes	Rotation	$z_1 = 12.4^\circ$	$z_1 = 10.3^\circ$	$z_1 = 8.7^\circ$
0	12.4°			
810	10.3°			
1520	8.7°	7.353	7.310	
2215	7.3°	7.358	7.338	7.867
2895	6.1°	7.328	7.302	7.802
3360	5.35°	7.324	7.303	7.800
4410	3.85°	7.321	7.307	7.305
∞	— 3.9°			

Moyenne C' = 7.323

En appliquant le même calcul, que pour la saponification, on obtient pour le sel ($\text{CH}_2 : \text{NOH}$)₃. HCl :

N. sel	C	N. HCl	C	x	$k_b \cdot 10^{-13}$
0.050	10.08	0.050 + 0.02 NaCl	18.32	0.5472	3.356
0.100	17.64	0.100 + 0.05	38.55	0.4575	2.877
0.200	26.71	0.200 + 0.13	80.58	0.3315	3.376

Pour le sel ($\text{CH}_2 : \text{NOH}$)₃. HCl les expériences sur la saponification m'ont donné en moyenne $k_b = 2.986 \cdot 10^{-13}$ et celles sur l'inversion $k_b = 3.203 \cdot 10^{-13}$. On peut consi-

détrer la concordance comme suffisante, en tenant compte de ce que l'influence catalytique des molécules de sel neutre est différente dans les deux cas et ne peut être éliminée qu'en partie par l'addition de chlorure de sodium à l'acide chlorhydrique. — Pour les autres sels, je me suis donc abstenu d'une détermination de k_b à l'aide du phénomène de l'inversion.

Le tableau suivant montre comment la constante C' varie avec la composition du sel.

Sel :	C' . Saponification.			C' . Inversion		
	0.200 N	0.100 N	0.050 N	0.200 N	0.100 N	0.050 N
1. Ox . HCl (A)	8.859	5.712	3.857			
1.6 , (B)					12.66	7.323
2.2 , (C)				22.26		
2.4 , (D)	19.16	10.90	7.201	23.66		
2.7 , (E)				25.20		
2.9 , (F)	21.37	13.52	8.047	26.71	17.64	10.05

Discussion des résultats.

Le tableau ci-dessus fait voir que la force de la base diminue beaucoup à mesure que le sel contient moins d'acide chlorhydrique. Parmi les bases sur lesquelles ont porté mes expériences celle du sel oléagineux est de beaucoup la plus faible. Il semble donc qu'il se produit dans la base une transposition moléculaire qui cause une diminution des propriétés basiques. Or, la transposition la plus simple qui puisse avoir lieu, semble être une transformation en formamide suivant la formule



L'unique publication sur un sel chlorhydrique de la formamide est celle d'ALF. WERNER¹). Par l'addition d'acide chlor-

¹) Ber. 36, 154 (1902).

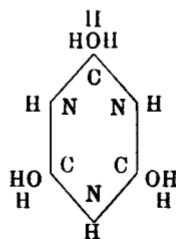
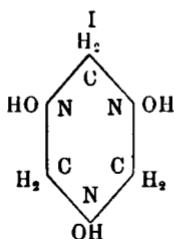
hydrique à une solution éthérée et alcoolique de la formamide, il a obtenu une pâte cristalline épaisse et incolore, dont aucune composition simple ne put être déterminée.

J'ai essayé en vain de purifier le sel. Lorsqu'on ajoute à la solution éthérée sèche de la formamide une solution éthérée sèche d'acide chlorhydrique, une huile se sépare qui après un séjour de quelques heures dans un mélange de glace et de sel s'est solidifiée. Chauffant ensuite doucement avec addition d'alcool méthylique, on voit se produire une réaction vénémente; après refroidissement, des cristaux blancs d'un chlorure se forment, chlorure qui n'est pas identique à un des sels de formaldoxime examinés jusqu'à présent. Quoique la solution aqueuse ait un caractère acide prononcé, l'acide chlorhydrique dans cette nouvelle combinaison ne se laisse pas déterminer par titrage avec de la soude caustique. D'après la méthode de VOLHARD, on trouve un pourcentage de chlore bien supérieur à celui qui se trouve en suivant la méthode acidimétrique; j'en conclus que la base de ce sel est beaucoup plus forte que celle de la formaldoxime.

En chauffant avec de l'alcool éthylique, j'obtins de même une vive réaction du sel chlorhydrique de la formamide. Le produit de la réaction resta en partie oléagineux. Quant à la combinaison solide obtenue, il fut également impossible de la titrer avec de la soude caustique. J'ajoute, qu'avec de l'acide acétique glacial il se forme un produit du même genre et que l'acétone et les hydrocarbures se montrèrent incapables de purifier le sel. Je n'ai pas continué l'étude des produits ainsi formés: il me suffisait d'avoir constaté que le chlorure de la formamide n'est pas identique à un des sels examinés de la formaldoxime. En effet, ceux-ci cristallisent parfaitement après avoir été dissous dans l'alcool méthylique et n'ont aucune tendance à entrer en réaction avec ce dernier.

Si l'on admet que le ch' ure de la formaldoxime contient trois molécules de la base, comme c'est le cas chez le

polymère de la base libre elle-même et chez ses dérivés acétylique et benzoylique, l'hypothèse d'une structure annulaire se présente d'elle-même. L'anneau serait formé de trois atomes de carbone et de trois atomes d'azote placés chacun entre deux des atomes de carbone. Pour que cette structure explique les propriétés basiques, il faut admettre que l'azote de la base est trivalent. Deux formules sont alors possibles pour la base des sels examinés, savoï :



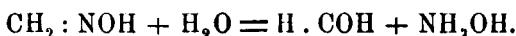
La base I se comportera comme une véritable oxime et correspondra donc au chlorure primitivement formé, contenant autant de molécules d'acide chlorhydrique que la base. Pour ce sel j'ai trouvé $k_b = 23.8 \times 10^{-13}$, tandis que pour l'homologue suivant, l'acétoxime, on a $k_b = 6.5 \times 10^{-13}$ à 25°. Les homologues supérieurs n'ont plus genre de propriétés basiques. On pouvait s'attendre à trouver une valeur de k_b plus élevée pour la formaldoxime. Une molécule de ce tripolymère peut donc se combiner avec trois molécules d'acide chlorhydrique.

Or, si sous l'influence d'acide chlorhydrique libre, une transposition moléculaire de BECKMANN se produit, comme c'est le cas pour d'autres oximes, la première phase seulement de cette transposition peut avoir lieu sans que la structure annulaire soit détruite. Le groupe (OH) lié à l'azote change de place avec un atome H lié au carbone. La structure de la base plus faible, dont une molécule du tripolymère ne peut se combiner qu'avec une seule molécule d'acide chlorhydrique, serait donc représentée par la formule II.

J'ai trouvé que dans ce cas $k_b = 3.1 \times 10^{-13}$, ce qui est environ la moitié de la valeur que la même constante a pour l'acétoxime. De pareils composés imidogènes sont en effet des bases très faibles; on ne connaît pas leurs constantes de dissociation. Dans le cas dont il s'agit la présence du groupe alcoolique secondaire H $\begin{smallmatrix} \diagup \\ C \end{smallmatrix} . OH$ affaiblira encore le caractère basique du groupe imidogène par sa faculté de former des sels avec les bases fortes. — Quant aux autres sels que nous avons examinés, il faut les considérer comme des mélanges de ce produit initial et de ce produit final, ce qui s'accorde avec leurs valeurs de k_b .

Interprétation de la décomposition hydrolytique.

DUNSTAN et BOSSI (l. c. p. 358) ont fait un examen détaillé des différentes façons dont le sel $(CH_2 . NOH)_s HCl$ en solution aqueuse peut se décomposer, lorsqu'on le chauffe avec des acides. D'après eux „lorsque le chlorure avait été chauffé durant deux heures à 120° dans un tube fermé avec de l'acide chlorhydrique ordinaire, 2.5% seulement de NH_2OH furent trouvés dans le liquide, tandis que la quantité calculée était de 42.5% d'après l'hypothèse d'une décomposition hydrolytique de l'oxime suivant l'équation:



Dans toutes les expériences où l'oxime fut hydrolysée par chauffage avec de l'acide dilué, des quantités relativement petites de NH_2OH furent obtenues en même temps que de grandes quantités de NH_3 .

Lorsque le chlorure fut chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré durant 6 ou 7 minutes, 24% de NH_2OH furent produits, tandis que l'oxime ou le chlorure, laissé en contact avec de l'acide chlorhydrique concentré durant deux jours à la température ordinaire, se transforma entièrement en CH_2O et en NH_2OH sans production de NH_3 ou de $CHOOH$. — Le dérivé acetylque se conduisit de même.”

Les auteurs précités partirent donc du sel dérivé de la base la plus faible (II). Dans la solution aqueuse, cette base existe en grande partie à l'état libre. Lorsqu'une transformation partielle en la base plus forte (I) a lieu, la présence d'un grand excès d'acide fort déplacera l'équilibre dans le sens de la base la plus forte, parce que celle-ci plus que l'autre est éloignée de l'équilibre par formation d'un sel. Il faut bien aussi que cette base forte (I) donne en se décomposant de l'hydroxylamine et du formaldéhyde, comme les auteurs précités en ont obtenu avec un excès d'acide concentré. La base faible (II) au contraire doit fournir par décomposition de l'ammoniaque et de l'acide formique; ce qui est également le cas lorsqu'il y a un léger excès d'acide, parce qu'alors l'équilibre dans la solution aqueuse ne se déplace que peu.

Le même raisonnement s'applique au cas de la décomposition du dérivé acétylique trimoléculaire; l'équilibre dans ce cas semble se produire plus aisément que dans celui des chlorures. Les formules de constitution I et II que j'ai proposées donnent par conséquent une explication rationnelle des phénomènes observés.

Interprétation de la formation des produits de réaction.

DUNSTAN et BOSSI sont également parvenus à des résultats curieux dans le cas d'une réduction des dérivés de la formaldoxime. Ils disent à ce propos (l. c. p. 359): „Lorsque le chlorure d'oxime est réduit de la manière ordinaire avec SnCl_2 , tout l'azote apparaît sous forme de NH_3 , et l'on obtient le même résultat en employant d'autres agents réducteurs.

Toutefois lorsqu'on réduit le dérivé acétylique, l'azote apparaît en partie sous forme de NH_3 et en partie sous forme de CH_3NH_2 .

Comme dans ces expériences ils sont partis de nouveau du sel $(\text{CH}_3 \cdot \text{NOH})_3 \text{HCl}$, il faudrait en conclure que nous avons affaire ici à la structure de la base faible (II). Dans

les cas où de la méthylamine se forme par une réduction, il y a plutôt lieu de conclure à l'existence de la base forte (I) qu'à celle de la base faible (II), attendu que les oximes se laissent réduire plus aisément en amines que les alcools en hydrocarbures. Or, ici il ne se forme point de méthylamine, mais de l'ammoniaque, ce qui s'accorde avec la structure de la base faible (II), dont le sel est dérivé.

Le dérivé acétylique ($\text{CH}_3 : \text{NO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$)₃ au contraire appartient à la base forte (I) et devrait donc par une réduction fournir de la méthylamine, ce qui a lieu en effet en majeure partie. Le fait qu'une certaine quantité d'ammoniaque se produit simultanément, s'explique par une transformation moléculaire partielle dans la base faible (II) après la saponification du dérivé acétylique. — Ici aussi les formules de constitution proposées expliquent suffisamment les propriétés particulières à ce dérivé.

Résumé.

1. La formaldoxime donne avec de l'acide chlorhydrique un sel contenant autant de molécules d'oxime que d'acide chlorhydrique.
2. Ce sel perd aisément de l'acide chlorhydrique et se transforme finalement dans le vide en un sel contenant trois molécules d'oxime sur une molécule d'acide chlorhydrique.
3. La force des bases dont dérivent les sels en question fut déterminée au moyen de la vitesse de la saponification de l'acétate d'éthyle et de celle de l'inversion du saccharose.
4. La perte d'acide chlorhydrique est accompagnée d'une transformation moléculaire des bases, ayant pour résultat une diminution de leur force.
5. Ces résultats m'ont amené à proposer des formules de constitution des bases, lesquelles ont servi en outre à interpréter les décompositions hydrolytiques et la genèse

des produits de la réduction de quelques dérivés de la formaldoxiine.

Un aperçu de ces recherches a été communiqué à l'Académie des Sciences d'Amsterdam et publié dans les „Ver-
slagen” du 18 Décembre 1915, p. 891.

Bois-le-Duc, Nov. 1915.

Lab. de l'Ecole Normale.

(*Reçu le 8 Février 1916*).

Recherche quantitative sur la nitration de quelques
dérivés du phénol,

PAR *Mlle J. M. A. HOEFLAKE*¹⁾.

Introduction et aperçu historique.

En général le rapport des isomères, formés par la nitration de dérivés benzéniques, subira un changement lorsqu'on apporte quelque modification au groupe déjà présent dans le noyau. Ces dernières années on a déjà publié à plusieurs reprises des recherches traitant ce changement. Comme exemple de ce genre de recherches, je citerai le travail de M.M. HOLLEMAN J. VERMEULEN et De Mooy²⁾ sur la nitration du toluène et de ses dérivés chlorés dans la chaîne latérale.

Il se trouve ici, que le groupe CH_2Cl dirige vers les places para-ortho, ainsi que le groupe CH_3 , dont il est dérivé; tandis que dans la nitration de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ et de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$, la substitution se fait selon le type méta des

groupes correspondants $-\text{C}=\text{O}$ et $-\text{C}=\text{O}$.
H OH

Se rapportant à ces recherches, le travail suivant traite la nitration de quelques dérivés du phénol. Je ne me suis

¹⁾ Thèse pour le doctorat en chimie, Amsterdam 1915.

²⁾ Ce Rec. 33, 1, (1914).

pas occupé des éthers comme l'anisol et ses homologues, parce que des recherches provisoires non-publiées par M.M. HOLLEMAN et VAN DER LINDEN ont démontré la difficulté, sinon l'impossibilité, d'une nitration quantitative (ne donnant que des dérivés mono-nitrés) de l'anisol ainsi que du phénétol.

A la place de ces éthers j'ai choisi les trois phosphates de phényle, le carbonate neutre de phényle et le carbonate de méthyle et de phényle, ainsi que quelques éthers phényles de la série grasse. A l'aide de ces derniers, j'espérais arriver à une estimation plus précise de la relation exacte des dérivés ortho et para, formés par la nitration du phénol lui-même; cette relation étant restée fort incertaine jusqu'à présent, à cause du caractère non-quantitatif des nitrations directes. Il fallut cependant abandonner ce projet, puisque, dans le cours de l'examen, il parut que les éthers en question ne se prêtent pas non plus à une nitration quantitative.

La nitration des trois phosphates de phényle a été exécutée déjà par RAPP¹⁾ au moyen de l'acide nitrique poids spéc. 1.5, bien refroidi.

Voici sa méthode de travail:

Après avoir été versé dans de l'eau, le produit nitré du phosphate triphénylique se déposait quantitativement; celui du phosphate diphenylique ne se séparait que partiellement, tandis que le phosphate mononitromonophényle restait en solution. Ce dernier a été obtenu par évaporation, tout en ajoutant de l'alcool. Ces produits nitrés, purifiés d'avance par cristallisation, furent ensuite traités à la potasse caustique et RAPP n'obtint dans les trois cas que du p-nitrophénol.

Cependant il est clair, que de petites quantités du composé ortho-nitré ont pu aisément échapper à l'observation, vu son mode opératoire. On peut néanmoins en conclure,

¹⁾ Ann. 224, 159, (1884).

que l'isomère para sera le produit principal dans la nitration des trois phosphates de phényle.

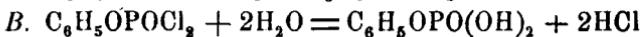
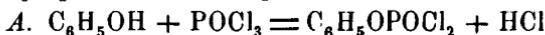
KLEMENC¹⁾ nitrait l'acétate de phényle en se servant de l'éther ou de l'acide acétique glacial comme solvants, afin de mesurer la vitesse de nitration. Cette vitesse a été trouvée très petite, principalement dans le milieu éthéré. La solution acétique prend après quelques heures une teinte verdâtre et on peut y déceler de l'acide nitreux KLEMENC ne donne cependant aucun renseignement concernant les produits formés.

I.

Préparation des matières premières.

Tous les éthers phényliques employés, à l'exception du carbonate de méthyle et de phényle, ont été préparés de la même manière, en faisant agir le phénol sur les chlorures des acides correspondants.

Phosphate monophénylique $C_6H_5H_2PO_4$ ²⁾. Ce phosphate fut préparé selon les équations:



A. Un mélange de 2 mol. C_6H_5OH et 2 mol. $POCl_3$ a été chauffé pendant 10 heures dans un ballon, adapté à l'émeri à un réfrigérant ascendant. Au bout de ce temps le dégagement de HCl avait à peu près cessé.

Après deux distillations fractionnées, le chlorure passait à 240° — 243° . Le rendement ne surpassait point 32 % du chiffre théorique, à cause de la formation simultanée de $(C_6H_5O)_2POCl$ et de $(C_6H_5)_3PO_4$.

B. La saponification du chlorure $C_6H_5OPOCl_2$ a été exécutée en versant goutte à goutte un excès de 25% d'eau dans le chlorure, qu'on maintient à une température de 80°

¹⁾ Monatshefte 35, 115, (1914).

²⁾ B. 8, 1521, (1875); Ann. 224, 157, (1884).

environ, et qu'on agite énergiquement. L'excès d'eau, ainsi que le HCl resté dissous, est éloigné en chauffant dans le vide à 60°—80°. Après refroidissement la masse liquide se solidifia. Le produit fut cristallisé deux fois dans le chloroforme et se présenta alors sous forme de paillettes blanches qui fondent à 99°.5 Le poids moléculaire fut déterminé par titrage:

0.1774 gr. de substance ont exigé 36.42 c.c. de soude caustique 0.0551 n. pour virer à la phénolphthaleine.

Poids moléculaire trouvé: 176.

Calculé pour $C_6H_5H_2PO_4$: 174.

Phosphate diphénylique ($C_6H_5)_2HPO_4$ ^{1).}

Pour obtenir le chlorure $(C_6H_5O)_2POCl$ un mélange de 6 mol. C_6H_5OH et 3 mol. $POCl_3$ a été chauffé à reflux pendant 11 heures. Puis on fractionna dans le vide et à la seconde distillation on recueillit la fraction, qui passait à 212°—215° sous 21 m.m. Le rendement fut de 53% de la théorie.

La saponification du chlorure liquide s'effectue facilement en l'agitant sur une machine à agiter avec trois fois son volume d'eau qui ne s'y mélange pas. Le liquide s'échauffe au fur et à mesure que la réaction a lieu; puis on laisse refroidir, tout en continuant d'agiter, afin de faire cristalliser la couche contenant le $(C_6H_5)_2HPO_4$ en d'éparses paillettes blanches, scintillantes, qu'on essore et qu'on fait sécher à l'air.

Ces cristaux avaient un point de fusion indécis, vers 45°, tandis que RAPP indique 56°. J'ai pu démontrer cependant que ce produit, fondant vers 45°, se composait de $(C_6H_5)_2HPO_4$, et de l'hydrate $(C_6H_5)_2HPO_4 \cdot 2 \text{ aq.}$, dont RAPP paraît avoir ignoré l'existence.

Pour obtenir le phosphate diphénylique anhydre pur, l'eau d'hydratation fut chassée en chauffant le produit brut dans

¹⁾ RAPP. I c.

le vide à 60°—80°, ce qui éleva le point de fusion à 63°. Pour le purifier complètement, je l'ai dissous dans du chloroforme froid, d'où je l'ai précipité par addition de ligroïne; il se séparait alors sous forme de fines aiguilles blanches, fusibles à 70°.

Titrage: 0.5000 gr. ont exigé 16.71 c.c. de soude caustique 0.1197 n.

Poids moléculaire trouvé: 250.

Calculé pour $(C_6H_5)_2HPO_4$: 250.

Le phosphate anhydre prend dans l'air 2 molécules d'eau, qu'il perd de nouveau à 30°, ainsi que sur l'acide sulfurique. Cet hydrate fond à 51°. Par recristallisation dans l'eau (en partant du phosphate anhydre), on l'obtient sous forme de petites tablettes incolores et transparentes.

Titrage: 0.4988 gr. ont exigé 14.55 c.c. de soude caustique 0.1197 n.

Poids moléculaire trouvé: 287.

Calculé pour $(C_6H_5)_2HPO_4$, 2 aq: 286.

Teneur en eau d'hydratation: 1.214 gr. de substance ont perdu par chauffage léger dans le vide 0.151 gr. d'eau. Trouvé: 12.4 % H_2O ; calculé pour $(C_6H_5)_2HPO_4$, 2 aq.: 12.6 %.

Le produit, décrit par RAPP se composait donc vraisemblablement d'un hydrate du phosphate diphénylique, mélangé avec la substance anhydre.

Phosphate triphénylique $C_6H_5)_3PO_4$ ¹⁾

Un mélange de 3 mol. C_6H_5OH et 1 mol. $POCl_3$, a été chauffé de la même manière que le précédent mais pendant 6 heures. Après refroidissement le liquide se solidifiait en une masse brune et dure, qui fut cristallisée dans l'éther de pétrole. Comme le phosphate fond sous l'éther, il faut bien agiter les deux couches; tandis que la résine s'amasse dans la couche du phosphate, on obtient celui-ci à l'état presque incolore en refroidissant l'éther de pétrole. Après avoir cristallisé deux fois de cette manière le point de fusion restait à 49°, ce qui garantissait suffisamment la pureté du produit.

¹⁾ RAPP I. c.

Carbonate diphényle (C₆H₅)₂CO₃.

Pour obtenir cet éther, j'ai suivi la méthode recommandée par HENTSCHEL¹⁾, qui consiste à faire passer un courant de COCl₂, sortant d'un petit cylindre rempli du gaz comprimé, dans une solution aqueuse de NaO C₆H₅, obtenue de 106 gr. de phénol, 45.5 gr. de NaOH et 200 c.c. d'eau.

Annsitôt il se forme un abondant précipité blanc, qui commence à fondre sur l'eau, lorsque la température atteint 70° environ. On coupe le courant de gaz, dès que le gaz qui entre n'est plus complètement absorbé. Après refroidissement le carbonate fondu se solidifie à l'état d'une masse brunâtre qu'on essore. On la lave plusieurs fois, en la broyant, avec de la potasse à 3%, jusqu'à ce que le filtrat ne soit que légèrement coloré. Ensuite on lave à l'eau pure, jusqu'à disparition de la réaction alcaline. Après séchage on cristallise dans l'alcool bouillant, d'où l'on obtient le carbonate sous forme de petites aiguilles dures, légèrement jaunâtres, qui possèdent un point de fusion constant de 80°. Une seconde fraction de cristaux, précipitée par addition d'eau, fondait également à 80°. Le rendement du produit pur était de 83% du chiffre théorique.

Analysse: 0.1770 gr. ont fourni 0.4709 gr. de CO₂ et 0.0734 gr. de H₂O.

Soit en centièmes, trouvé: C 72.6%; H 4.6%.

Calculé pour (C₆H₅)₂CO₃: C 72.9%; H 4.7%.

*Carbonate de méthyle et de phényle C₆H₅>CO₃.
C₂H₅*

Pour la préparation de cette combinaison, CAZENEUVE et MOREL²⁾ sont partis du carbonate diphényle (1 gr. mol.) qu'ils ont chauffé à reflux pendant 48 heures avec 600 c.c. d'alcool méthylique, en présence d'urée (1 gr. mol.) comme agent de condensation.

J'ai pu constater que le rendement obtenu par cette

¹⁾ J. Pr. Chem. (2); 27 41 (1883).

²⁾ Bull. (8) 21; 822 (1899).

méthode varie selon la durée de chauffe. Tandis qu'une durée trop courte laisse récupérer une partie du carbonate diphényle inaltéré, il apparaît que, par une chauffe trop prolongée, la réaction va trop loin (formation de $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_3$?) et l'on n'obtient que du phénol. Afin d'obtenir un bon rendement, il fallait donc chercher la durée de chauffage la plus favorable.

En chauffant un mélange de $1\frac{1}{2}$ mol. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}_3$ + $1\frac{1}{2}$ mol. d'urée + 900 c.c. d'alcool méthylique pendant 24 heures, le rendement en produit pur était de 40 %. La purification se fit de la manière suivante: le mélange refroidi est additionné d'une solution concentrée de carbonate de sodium; il se sépare une huile grisâtre, qu'on reprend par l'éther. Pour en éloigner complètement le phénol, il est nécessaire de laver la solution éthérée non pas à l'eau, comme le prescrivent C. et M., mais avec de la soude caustique de 2 %, jusqu'à ce que la couche aqueuse ne se colore plus en violet par le perchlorure de fer (voir page 31). Puis on lave de nouveau à l'eau pure, on sèche sur du sulfate de sodium anhydre et, après avoir chassé l'éther, on rectifie à pression ordinaire. Enfin le carbonate se présente comme un liquide incolore, doué d'une odeur phénolique.

Point d'ébullition: 212°—213° sous pression atmosphérique.

Analyse: 0.1985 gr. ont donné 0.4613 gr. de CO_2 et 0.0990 gr. de H_2O

Trouvé: 63.4 % C; 5.6 % H.

Calculé: 63.1 % C; 5.3 % H pour $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.

Acétate de phényle.

Suivant la méthode de Cahours¹⁾, je suis parti d'un mélange de phénol et de chlorure d'acétyle.

130 gr. de phénol sont introduits dans un ballon adapté à l'émeri à un réfrigérant ascendant; puis on y verse 109 gr. du chlorure. Aussitôt un dégagement vif de HCl se

¹⁾ Ann. 92; 316.

produit, qu'on maintient vers la fin de la réaction en chauffant pendant une demi heure au bain de sable. Par la distillation fractionnée à laquelle l'acétate brut fut ensuite soumis, on ne l'obtint pas exempt de phénol; quoiqu'au second fractionnement la plus grande partie passât à 194° dans la limite d'un degré, cette fraction réagissait encore avec le perchlorure de fer, en exécutant cette réaction de la manière suivante. 1 c.c. de l'acétate fut agité avec 10 c.c. d'eau; la couche aqueuse fut filtrée par un filtre humide et additionnée de ± 1 c.c. d'une solution de FeCl_3 à 2 %. D'abord la sensibilité de cette réaction avait été contrôlée préalablement comme suit: on ajouta à de l'acétate de phényle pur, c'est-à-dire qui provenait d'un échantillon où cette réaction avait été négative, des quantités connues de phénol, qu'on essaya de déceler ensuite de la manière décrite ci-dessus.

En voici les résultats:

Phénol ajouté en centièmes.	Réaction avec le perchlorure de fer.
1	pas de coloration
1.5	" " "
2	coloration très faible
3	" distincte

Il résulte donc, que l'acétate de phényle peut contenir près de 2 % de phénol, sans qu'on puisse l'y déceler à l'aide du perchlorure de fer. Comme une solution aqueuse de phénol à + 0.05 % donnait au contraire une coloration encore distincte, il est évident que le phénol ne se laisse extraire que très difficilement de l'acétate par lavage à l'eau (voir page 30). Il fallut donc agiter le produit brut, que l'on reprenait par l'éther, avec une lessive de potasse caustique étendue. Cependant les eaux de lavage continuaient à se colorer légèrement par le perchlorure de fer même quand j'employais de la potasse caustique diluée à 0.5 %. Cette substance semblait donc causer une légère

saponification, signalée de plus par la présence de traces d'acide acétique dans la lessive, à côté du phénol; car en neutralisant exactement par l'acide chlorhydrique en présence de phénolphthaléine, l'addition de FeCl_3 fait apparaître la couleur rouge de l'acétate ferrique et il faut ajouter quelques gouttes d'acide en excès, afin de pouvoir observer la teinte violette du phénol. Par suite de ces observations la méthode suivante de purification est à recommander:

1. reprendre le produit brut par l'éther;
2. agiter une fois avec de l'eau, afin d'éloigner le HCl dissous;
3. agiter avec une lessive à 5 %, puis laver à l'eau pure jusqu'à disparition de la réaction alcaline.

Si l'eau, redevenue neutre, du dernier lavage se colore en violet avec le perchlorure de fer, il faut répéter la manipulation indiquée par 3; sinon, on agite encore 1 à 2 fois¹⁾ avec une lessive plus étendue (de 1 % à 2 %) on lave de nouveau à l'eau, on sèche, etc.

De cette manière j'ai obtenu après rectification un bon rendement de l'acétate de phényle, consistant en un liquide incolore, sentant le phénol, à point d'ébullition de 194° sous pression ordinaire.

Isovalérate de phényle.

Dans la littérature²⁾ on trouve un mode de préparation de cette combinaison en partant d'anhydride isovalérique et de phénol. Je l'ai préparée cependant de manière analogue à celle que je viens de décrire pour l'acétate de phényle en partant de phénol et de chlorure d'isovaléryle. Celui-ci fut obtenu à son tour en faisant réagir le trichlorure de phosphore sur l'acide isovalérique. La formation de cet éther ne différait en rien de celle de l'acétate, et comme

¹⁾ Parce que le produit pourrait encore contenir jusqu'à 2 % de phénol selon les expériences à la page 31.

²⁾ AUTENRIETH B 34 181 (1901).

celui-ci, il se présentait comme un liquide incolore ayant la même odeur phénolique. Point d'ébullition: 231° sous pression atmosphérique.

Stéarate de phényle.

Le chlorure de stéaryl servit de même à préparer cet éther-ci; il fallut cependant aider à la réaction, dès le commencement, en chauffant au bain de sable. Après refroidissement on verse dans de l'eau avant que la masse liquide ne se soit solidifiée, afin de la débarrasser de HCl. On obtient ainsi des morceaux ressemblant au suif, fondant à 38°. Comme le chlorure employé contenait cependant une quantité considérable du chlorure de palmityle, ce produit brut de la réaction se composait d'un mélange du stéarate et du palmitate de phényle. Par cristallisation dans l'alcool le point de solidification s'élevait à 41° net, et ne changeait plus par des recristallisations répétées, tandis que le point de fusion du stéarate pur est de 53°¹⁾.

Je n'ai donc pas réussi à séparer le stéarate du mélange des deux éthers homologues. Cependant on pouvait bien s'attendre à ce que la nitration du palmitate donnât des résultats pareils à ceux du stéarate. J'ai donc renoncé à d'autres essais de purification et employé ce mélange au lieu du stéarate pur.

II.

Méthode d'analyse quantitative.

Le fait, que les substances employées dans cette recherche étaient toutes des éthers-sels, donna lieu à une simplification considérable dans l'examen quantitatif, car, après la nitration, les produits nitrés pouvaient être saponifiés, d'où

¹⁾ Probablement la composition du mélange le rend voisin du point eutectique ou d'un minimum dans la courbe de fusion.

il résultait dans tous les différents cas un mélange des nitrophénols para et ortho. Une méthode une fois donnée, pour déterminer la relation de ces deux isomères, cette méthode serait donc à appliquer dans tous les essais.

La formation de l'isomère méta n'étant guère probable, je n'ai pas essayé de signaler des traces possibles de m-nitrophénol dans les produits de saponification. D'ailleurs, l'absence d'une quantité notable était garantie par l'état de pureté dans lequel fut obtenu le p-nitrophénol qui devrait contenir tout le méta qui aurait pu se former (voir page 52).

Le phénol-ortho-nitré se laissant très vite entraîner dans un courant de vapeur d'eau — et c'est en effet de cette manière qu'on le sépare toujours de ses isomères — il était tout indiqué de soumettre le mélange saponifié à une distillation à vapeur d'eau. Après cela il faudrait déterminer d'une manière quelconque la quantité d'o-nitrophénol dans le distillat. La teneur en ortho du produit nitré saponifié sera donc trouvée directement, tandis que la teneur en para sera connue par soustraction de 100 %.

Il fallait donc commencer par vérifier si cette méthode conduisait à une séparation quantitative de l'o-nitrophénol. A cet effet j'ai soumis à la distillation dans un courant de vapeur des quantités connues d'ortho-nitrophénol sur lequel je versais de l'eau. Après que la masse principale eût été entraînée, c'est-à-dire quand le distillat se montra homogène dans le réfrigérant, le résidu d'ortho-nitrophénol resté dans le ballon distillatoire fut déterminé par titrage.¹⁾

L'ortho-nitrophénol employé dans ces essais avait été purifié d'avance par deux distillations à vapeur d'eau et fondait à 44°.5.

¹⁾ J'ai fait précéder le ballon contenant l'ortho-nitro-phénol d'un autre rempli d'un peu d'eau, servant à dépouiller le courant de vapeur d'impuretés possibles. Les deux ballons munis de ramasse-gouttes furent chauffés pendant l'expérience au bain de sable.

Voici les résultats:

Dans le ballon distillatoire 2 gr. d'o nitrophénol dans:	Volume du distillat.	Volume du liquide dans le ballon après distil.	Titre à l'aide de NAOH 0.0550 n.	o-nitro- phénol restant.
150 c.c. H ₂ O	145 c.c.	130 c.c.	0.30 c.c.	2 mgr
150 , ,	150 ,	154 ,	0.40 ,	3 ,
200 , ,	150 ,	210 ,	0.31 ,	2.5 ,
200 , ,	150 ,	210 ,	0.55 ,	4 ,
500 , ,	180 ,	570 ,	4.47 ,	34 ,
500 , ,	175 ,	540 ,	5.00 ,	30 ,

Ces chiffres font voir que, partant d'un volume initial qui ne dépasse point 200 c.c. il suffit de recueillir 150 c.c. de distillat, afin d'obtenir quantitativement l'o-nitrophénol. Un volume initial, au contraire, de $\frac{1}{2}$ L. environ rendrait nécessaire en prolonger la distillation (voir page 53).

Les titrages des résidus furent exécutés avec une lessive de soude caustique en présence de phénolphtaléine. Quoique les nitrophénols (surtout l'isomère para) puissent être employés eux mêmes comme indicateurs et se colorent en rouge-orange par les alcalis, le virage de la phénolphtaléine est assez net dans ces solutions extrêmement diluées. D'ailleurs cette méthode de titrage fut contrôlée par des essais à blanc qui donnaient des résultats absolument satisfaisants.

Ayant donc trouvé que le phénol-ortho nitré peut être distillé quantitativement dans un courant de vapeur, je fis des expériences semblables avec le p-nitrophénol qui démontrèrent que de petites quantités de ce dernier sont entraînées à leur tour par la vapeur d'eau. Partant de 5 gr. de p-nitrophénol dans 100 à 300 c.c. d'eau, la teneur en para de 150 c.c. de distillat variait entre 12 et 30 mgr. On aurait donc à tenir compte de cette circonstance dans le dosage d'ortho-nitrophénol dans le distillat. (voir page 49).

Ce dosage d'ortho semblait pouvoir s'exécuter de différentes manières.

Après en avoir essayé plusieurs, je me suis arrêtée aux

deux suivantes. La première consistait à épuiser le distillat par l'éther et à peser le résidu d'o-nitrophénol après avoir chassé ce dissolvant. Quoiqu'elle fut d'abord rejetée à cause de la grande volatilité d'o-nitrophénol, surtout à l'état humide je décrirai au chapitre V les précautions à observer pour que cette méthode puisse donner de bons résultats.

Méthode Crismér. Cependant la méthode que j'ai fini par employer dans la plupart de ces recherches est empruntée aux travaux de CRISMER sur la déshydratation des alcools. Elle est basée sur la variation de la température critique de dissolution (T. C. D.) de deux liquides par une troisième substance.

En voici le principe: Afin de pouvoir déterminer la teneur en eau d'un alcool, CRISMER se servait de pétrole comme liquide auxiliaire. A l'aide de celui-ci, il déterminait les T. C. D. d'une série de mélanges de pétrole et d'alcool anhydre, additionnés de quantités connues d'eau. Puis il portait en abscisses la teneur en eau de l'alcool et en ordonnées les températures trouvées. Il obtint de cette manière une courbe, au moyen de laquelle il pouvait trouver inversément la teneur en eau de l'alcool, par une simple observation de sa T. C. D. dans un mélange avec du pétrole.

Pour mes essais, il s'agissait de trouver la teneur en o-nitrophénol du distillat aqueux. Je pouvais donc me servir à priori de toute substance qui, avec l'eau présente un champ de démixtion, pourvu que l'o-nitrophénol relève où abaisse suffisamment la T. C. D. Des essais préliminaires montrèrent, que dans le système eau + phénol la présence de 1 % d'o-nitrophénol (calculé sur 100 gr. de phénol) relève la T. C. D. de 3° environ. Ce chiffre garantissait un degré d'exactitude suffisant pour la détermination de l'o-nitrophénol, voir page 49, tandis que les températures critiques étaient faciles à atteindre, circonstances favorables qui toutes deux fixèrent tout de suite mon choix sur le phénol comme liquide auxiliaire.

Dans le système ternaire phénol + eau + o-nitrophénol,

il existe un champ de démixtion dans les deux systèmes binaires phénol + eau et eau + o-nitrophénol. Dans un cas pareil la forme du champ de démixtion ternaire est en général celle qu'indique la fig. 1.

K_{AB} est le point critique de dissolution du système A + B, K_{AC} celui du système A + C. La ligne K_{AB} à K_{AC} est la ligne critique, contenant tous les points critiques des mélanges ternaires, où deux phases liquides deviennent identiques. Pour ce qui concerne la ligne K_{AB} b K_{AC} voir plus loin.

Le point critique de dissolution supérieur d'un système binaire — où les deux couches liquides deviennent identiques — est en même temps le point de la plus haute température où deux couches liquides peuvent coexister. En présence d'un troisième constituant ces deux points cessent cependant de coïncider, divergeant de plus en plus à mesure que la concentration de ce constituant augmente¹⁾. Ceci se manifeste distinctement quand on fait dans la figure 1 une section verticale par le sommet A, suivant le plan P. A. T. par exemple. La courbe de dissolution de cette section se rapporte à des mélanges de A, B et C, dans lesquels la proportion de B et C reste toujours la même, puisque dans tous les points de la droite AP cette proportion est celle du point P.

En faisant tourner le plan P A T autour de l'axe A T, on obtient une série de sections pareilles, dont quelques-unes sont réunies dans la fig. 2. Courbe I, obtenue en faisant une section selon le plan latéral B A T, représente donc la courbe de dissolution du système A + B. Les autres courbes peuvent être considérées, selon ce qui précède, comme des courbes de dissolution binaires, dont un des constituants est le composé A pur, l'autre au contraire un mélange de B + C, de composition connue. Les points K indiquent les points critiques ternaires, les points M

¹⁾ C'est-à-dire quand il s'agit de faibles concentrations du 3^{ème} constituant.

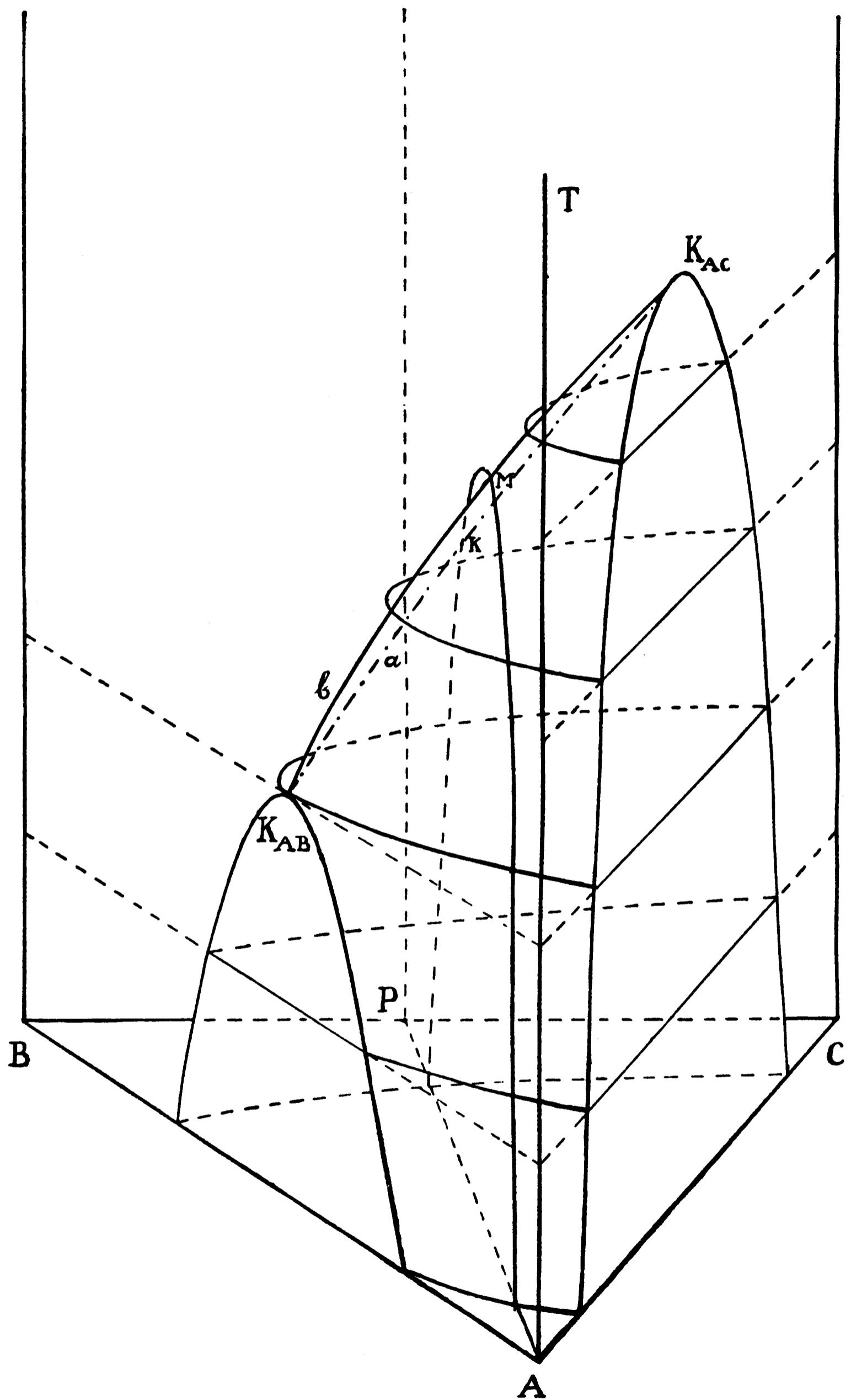


Fig. 1.

indiquent les maxima. Dans la figure 1 les points K forment la ligne critique K_{AB} à K_{AC} , les points M la ligne

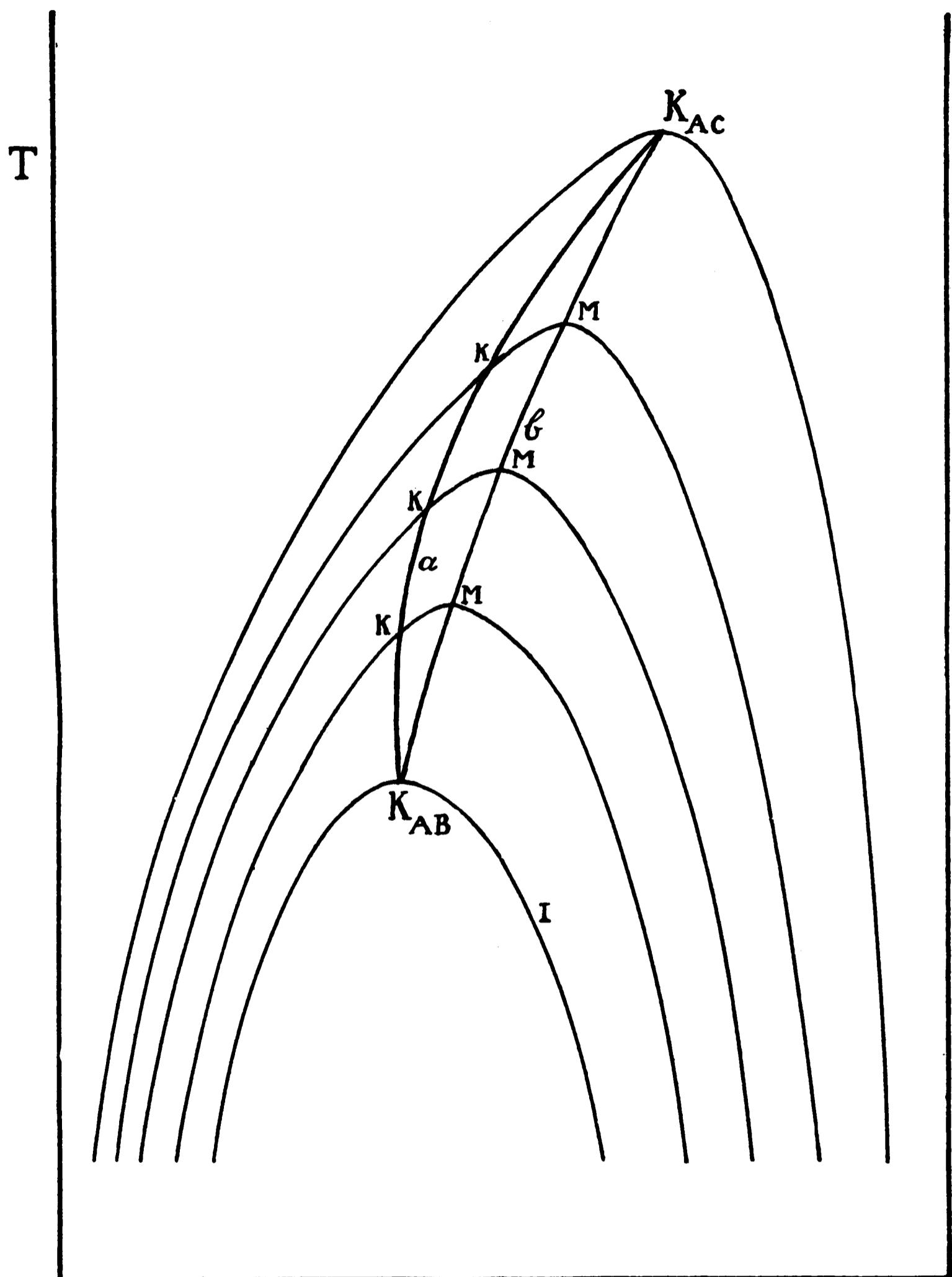


Fig. 2.

K_{AB} b K , toutes deux situées sur la surface ternaire. Partant de K_{AB} ces deux lignes s'éloignent donc au commencement pour se rencontrer de nouveau dans le point critique K_{AC} . Ajoutons encore: la ligne K_{AB} b K_{AC} est

donc le lieu des maxima de température, appartenant aux courbes de dissolution dans les sections verticales passant par le sommet A.

La divergence citée des points critiques et maxima se manifestait distinctement dans le système phénol + eau + o-nitrophénol, auquel j'eus recours: lorsque j'ajoutais de l'eau à un mélange des trois constituants, qui montrait les phénomènes critiques, la température de dissolution se trouvait plus élevée. En continuant à ajouter de l'eau, la température maximale fut atteinte, tandis que l'opalescence critique se changeait peu à peu au trouble normal de dissolution.

Cette divergence du point critique et du maximum rend très difficile la détermination du point critique. Car les phénomènes caractéristiques de la dissolution critique ne sont pas bornés au point critique lui-même, mais s'étendent jusqu'aux points voisins, perdant en netteté, au fur et à mesure qu'on s'éloigne du point critique. Le fait que l'opalescence critique se démontre, ne garantit donc pas que le point critique soit réalisé, ni que la température observée soit la température désirée. Cependant dans un système binaire — où point critique et maximum coïncident — le sommet de la courbe est en général assez plat. C'est pourquoi l'erreur dans la température critique ne sera pas grande, même si la concentration du mélange n'est pas tout à fait celle du point critique, pourvu cependant que le phénomène critique soit assez caractéristique. Au lieu de K on trouvera par exemple K' , dont la température diffère très peu de la véritable température critique T_K (voir fig. 3). D'ailleurs, pour parvenir à une précision plus grande on aura recours à un auxiliaire, consistant dans le changement graduel de la concentration du mélange, tout en observant le point de dissolution, jusqu'à ce qu'on ait atteint la température maximale, qui est la température critique cherchée. Dans un système ternaire au contraire, le point critique est situé sur la partie descendante de la courbe.

Par conséquent, une variation minime de la concentration produirait une variation notable de la température de dissolution observée, voir K_1 et K_1' , dans la fig. 3. En outre, le point K_1 n'étant pas situé au maximum, on ne peut se servir de l'auxiliaire cité ci-dessus dont l'emploi est borné à des points-maxima.

Enfin, puisqu'il est impossible d'un point de vue optique de se laisser guider par l'intensité du phénomène

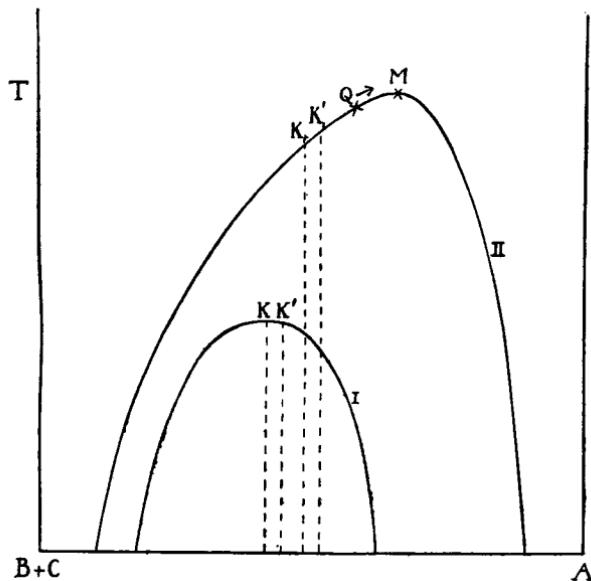


Fig. 3.

critique pour décider si l'on a réalisé le point critique lui-même, la situation de ce point critique ternaire ne peut être trouvée exactement, ni sa température, ni sa concentration. Tandis que le point critique ne se prêtait donc absolument pas à mes expériences, le point maximum au contraire semblait tout indiqué pour y baser une méthode quantitative. En suivant cette méthode, il s'agissait donc de construire une courbe qui indiquât les températures des maxima en fonction de la concentration, à l'aide de laquelle

on pourrait doser la quantité totale d'o-nitrophénol du distillat, d'après l'observation du maximum.

Construction de la courbe des maxima.

Afin de construire un point de cette courbe, je partis d'un mélange de phénol + o nitrophénol de composition connue, indiquée par le point P de la ligne B C fig. 4. Par addition d'eau on suit la ligne P A dans la direction de A. Courbe II, fig. 4 représente une section verticale selon cette ligne A P. En M la concentration en eau est plus grande qu'en K, où la proportion eau : phénol diffère moins de la concentration critique du système binaire eau + phénol. On peut donc commencer par ajouter une quantité d'eau correspondant à cette concentration. Du mélange ternaire obtenu ainsi, on observe ensuite la température de dissolution. Mettons qu'on trouve Q (fig. 3). Puis on augmente graduellement la quantité d'eau tout en observant la tem-

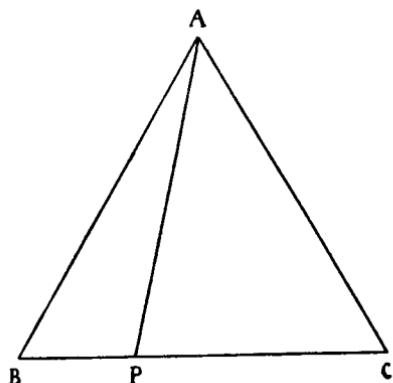


Fig. 4.

pérature de dissolution. Il est clair qu'on suit ainsi la courbe K, K₁, M dans la direction de M, voir fig. 4, jusqu'à ce qu'on ait atteint ce point-ci.

Après cela on porte en abscisse la concentration en o-nitrophénol exprimée en grammes dans 100 gr. de phénol, en ordonnée la température du point M, et c'est ainsi qu'on aura obtenu un point de la courbe à construire. Le point initial de cette courbe est, cela va sans dire, le point critique du système binaire phénol + eau, correspondant à la concentration zéro d'o-nitrophénol.

Observation du maximum.

L'appareil dont je me servis était bien simple: une petite quantité du mélange en expérience se trouvait dans un tube à essai, à paroi épaisse, entouré d'une enceinte à air et plongé dans un gobelet contenant de l'eau. Un thermomètre, modèle Anschütz, plongeait dans le liquide, qui était intensivement éclairé par une lampe électrique (à fil métallique) placée derrière l'appareil.

Le point de dissolution a toujours été observé en abaissant la température.

Pour obtenir le mélange ternaire désiré, on commence par peser un peu d'*o*-nitrophénol dans un pèse-filtre; puis on ajoute du phénol et on pèse de nouveau; enfin on additionne ce mélange d'un volume connu d'eau, calculé suivant la relation phénol: eau = 35 : 65, correspondant à la concentration critique binaire. On agite alors le mélange (toujours dans le pèse-filtre), jusqu'à ce que l'*o*-nitrophénol soit entièrement dissous et qu'une émulsion se soit formée d'une finesse telle qu'elle se maintient pendant quelques instants. Puis on prélève immédiatement au moyen d'une petite pipette une quantité fixe du liquide émulsionné, qu'on introduit dans le tube à essai. La quantité contenue dans la pipette doit être suffisante pour que le réservoir du thermomètre et la partie épaisse inférieure de la colonne mercurielle soient complètement immersés. Une quantité plus grande nuirait à l'équilibre de la température dans la masse liquide, qu'on obtient en agitant énergiquement à l'aide de l'Anschütz. Ensuite on chauffe le tube avec son contenu, dans un bain d'eau à une température supérieure de quelques degrés à la température de dissolution. Puis le tube est secré rapidement et placé dans l'enceinte à air. Il faut prendre soin que le liquide homogène ne se trouble pas durant cette manipulation. La température du bain d'eau de l'appareil doit être réglée de sorte que le refroidissement permet de suivre facilement un abaissement de 0°.05. Pendant l'observation on agite continuellement

le liquide à l'aide du thermomètre, afin de prévenir que la dissolution procède irrégulièrement à partir de la paroi ou de la surface, où le refroidissement est plus prononcé. Au moment où la lueur de la lampe est interceptée par le trouble augmentant, on lit la température à 0.05 degré près. Puis l'on répète cette observation. Cette répétition me fournissait presque toujours la même valeur. Le plus grand écart entre deux observations fut de 0°.05.

Cependant, cette observation ne procure qu'un point de dissolution ordinaire.

Afin de réaliser le point maximum on procède de la façon suivante: au mélange dans le tube, dont on a déjà observé le point de dissolution on ajoute 3 à 5 gouttes d'eau, et l'on observe de nouveau la température de dissolution, qu'on trouvera plus élevée. On répète cette manipulation jusqu'à ce que deux ou trois observations successives fournissent la même température; celle-ci est le maximum cherché. Dès lors l'addition prolongée d'eau effectue un abaissement de la température de dissolution. Ensuite on répète l'essai entier avec une nouvelle quantité prélevée du mélange original. Ici encore la différence entre deux observations ne surpassait jamais 0°.05.

Chaque détermination d'un maximum exige donc une série d'observations de la température de dissolution. Après avoir acquis une certaine routine, on pourra cependant les exécuter très vite, de sorte que toute la manipulation ne prendra pas plus de temps qu'une détermination d'un point de solidification, complétée par l'observation du point eutectique.

Le phénomène de démixtion.

Quand il s'agit de petites concentrations en o-nitrophénol, le maximum se trouve à proximité du point critique et l'aspect du phénomène est le suivant:

Quelques degrés au-dessus de la température de dissolution le liquide est homogène, limpide et coloré en jaune. Au fond on voit distinctement la réflexion des fils de la lampe électrique placée par derrière. Quand la température

s'abaisse le liquide prend une teinte verdâtre et devient d'une opalescence intense, tandis que la réflexion de la lampe se transforme en lueur rougeâtre. L'opalescence augmente, tandis que la transparence diminue, quoique le liquide reste toujours homogène, jusqu'à ce que la seconde phase apparaisse sous forme d'un nuage blanc, interceptant complètement la lueur de la lampe. C'est à ce moment fort caractéristique, qu'on peut fixer avec la plus grande netteté, que la lecture du thermomètre se fait.

Quand il s'agit de concentrations d'o-nitrophénol plus grandes, le maximum ne se trouve plus dans la zone critique et l'on aura affaire à un point de dissolution ordinaire. C'est à-dire: il se formera sans opalescence préliminaire une quantité infinitésimale de la seconde phase. C'est pour cette raison qu'il est impossible de fixer optiquement le moment précis de la dissolution. J'ai donc choisi, en analogie avec la méthode de TIMMERMANS¹⁾), la température où la clarté de la lampe, qui se réflète au fond du tube disparaît complètement par le trouble augmentant. Dans les points critiques mêmes ce phénomène — c'est à-dire la disparition de la lumière de la lampe — coïncide avec l'apparition de la seconde phase; mais à mesure que le maximum s'éloigne du point critique, la température où ce phénomène se présente différera de la température réelle de dissolution. Ce fait n'aura cependant aucune influence sur la précision des déterminations de l'o-nitrophénol, pourvu qu'on ait soin de toujours placer la lampe à la même distance de l'appareil.

Les matières employées.

L'o-nitrophénol employé pour tracer la courbe était le même que celui des expériences sur la distillation à vapeur d'eau à la page 35.

¹⁾ Recherches expérimentales sur les phénomènes de démixtion.
Bruxelles Avril 1911.

Quant au phénol, une pureté absolue n'était pas de rigueur, pourvu qu'on prît le même matériel aussi bien pour la construction de la courbe que pour les déterminations définitives. Je me servais d'un produit de commerce, liquéfié par l'addition de $\pm 10\%$ d'eau, le phénol liquide offrant plus de certitude d'un pesage exact que les cristaux fort hygroscopiques. Je l'ai conservé dans un flacon à bouchon paraffiné, percé par un siphon pour soutirer le phénol. L'air qui rentrait fut séché en passant par un tube à chaux sodée, afin de maintenir invariable la teneur en eau. Cette teneur en eau n'étant pas connue exactement, j'ai été forcée d'exprimer la teneur en o-nitrophénol des mélanges servant à construire la courbe, non dans 100 gr. de phénol anhydre mais dans 100 gr. de ce phénol liquéfié. Afin de pouvoir utiliser cette courbe, il fallait donc se servir de ce même phénol, ce qui put se faire sans inconvénient, parce que la quantité totale (± 1800 gr.) était suffisante pour toutes les expériences.

La température critique (avec de l'eau) de ce phénol liquéfié — que je désignerai désormais simplement par „phénol” — fut controlée à plusieurs reprises et ne variait guère durant le cours de cette recherche.

Voici les données complètes de la détermination d'un point de la courbe:

0.1527 gr. d'o-nitrophénol / 16.005 , de phénol } 0.95 % ± 25 c.c. d'eau		Répétition de l'essai.	
gouttes d'eau	température de dissolution	gouttes d'eau	température de dissolution
0	69°.35	0	69°.35
4	69°.5—69°.5	5	69°.55—69°.55
4	69°.6	3	69°.6
3	69°.6—69°.6	5	69°.6
3	69°.6	4	69°.45
3	69°.45		
maximum 69°.6		maximum 69°.6	

En omettant ces détails, les colonnes 1 et 2 du tableau suivant présentent les cinq points déterminés.

o-nitrophénol en centièmes ¹⁾	Maximum	Elévation par %	Elévation moléculaire ¹⁾
1	2	3	4
0	66°.45—66°.45		
0.87	69°.35—69°.35	3°.33	462°
0.95	69°.6—69°.6	3°.32	461°
1.70	72°.15—72°.15	3°.35	466°
3.04	76°.8—76°.8	3°.40	473°

Comme l'indique la figure 5, ces points sont à peu près en ligne droite. Les chiffres 466 et 473 de la dernière

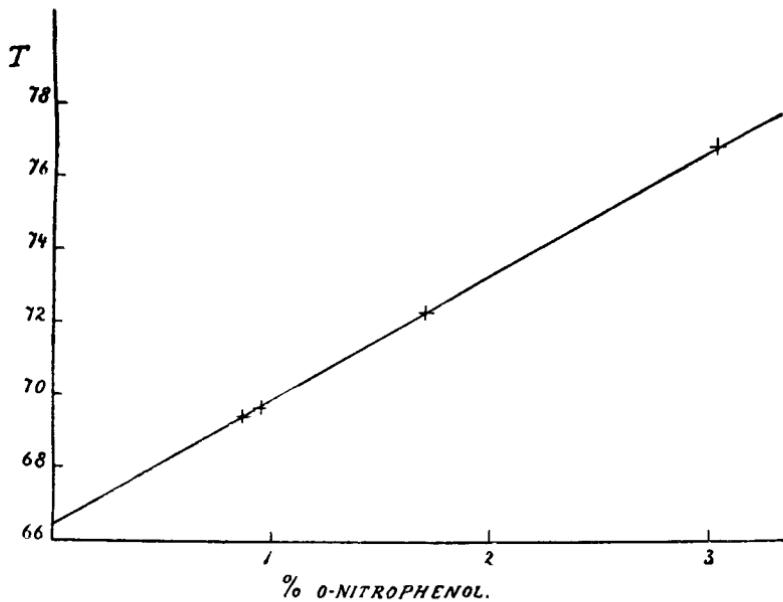


Fig. 5.

colonne contiennent cependant l'indication que la ligne finira par se courber dans le haut.

¹⁾ Sur 100 gr. de phénol.

Dosage de l'o-nitrophénol.

Comme récipient pour recueillir le mélange d'o-nitrophénol et d'eau, provenant de la distillation à vapeur d'eau, je me servais d'une fiole d'Erlenmeyer, bouchée à l'éméri, dans laquelle le distillat fut pesé. En négligeant la présence de l'o-nitrophénol, le poids trouvé donne approximativement la quantité d'eau contenue dans le distillat, qu'il faut connaître afin de pouvoir calculer la quantité de phénol à ajouter, pour atteindre la région du maximum. On ajoute le phénol, qu'on tire directement du siphon, tout en pesant jusqu'à ce qu'on ait atteint ou dépassé d'un peu la concentration critique binaire (35 % de phénol — 65 % d'eau). De cette façon on ne court pas le risque de dépasser le maximum, parce que les concentrations en eau des maxima sont supérieures à celle du point critique binaire. Tenant compte de la teneur en eau de 10 % du phénol liquide, on peut calculer la quantité de phénol (x) correspondant à p grammes de distillat à l'aide de la formule suivante:

$$\frac{35}{65} x = \frac{35}{65} (p + \frac{1}{10} x) \text{ d'où } x = \frac{7}{11} p$$

Puis on agite énergiquement le mélange dans la fiole afin de former une émulsion, après quoi on procède à la détermination du maximum, absolument de la manière décrite page 43—44. Enfin on lit à l'aide de la courbe la concentration c , correspondant au maximum trouvé. Supposé que le poids en grammes du phénol additionné soit q , la quantité de l'o-nitrophénol sera de $\frac{q}{100} c$ gr.

Précision de la méthode.

Les chiffres de la 4^{ème} colonne indiquent que la présence de 1 % d'o-nitrophénol cause une élévation du maximum de 3°.3. Puisqu'on peut lire le thermomètre d'Anschutz à 0°.05 près, l'erreur dans la concentration de l'o-nitrophénol ne dépassera donc jamais 0.015 %. En calculant la quan-

tité totale de l'o-nitrophénol, cette erreur sera multipliée par le nombre en grammes du phénol employé, divisé par 100 (voir page 48). La précision des résultats dépendra donc de la quantité nécessaire de phénol, qui à son tour sera fixée par la quantité du distillat. Mettons un distillat de ± 150 c.c. selon les essais à la page 35, exigeant environ $\frac{7}{11} 150 = 96$ gr. de phénol. Ceci causera une erreur de tout au plus 0.0144 gr. Mettons ensuite une quantité totale de nitrophénol ortho et para de ± 10 gr. selon les quantités employées dans les nitrations (voir page 55 etc.). Je pourrais donc atteindre à l'aide de cette méthode une précision de $\pm 0.14\%$, tout-à-fait satisfaisante.

Cependant il faut remarquer encore qu'il serait possible d'atteindre une précision supérieure par l'emploi d'un thermomètre plus sensible. Il faudra alors effectuer l'addition d'eau goutte à goutte, au lieu de 3 à 5 gouttes à la fois, afin de borner le maximum par des valeurs plus proches.

L'influence du p-nitrophénol.

La présence d'une petite quantité de p-nitrophénol dans le distillat (voir p. 35) m'engagea à examiner le changement du maximum dans le système phénol + eau + p-nitrophénol. La méthode suivie était jusque dans ses moindres détails celle que j'ai appliquée pour la construction de la courbe de la fig. 5.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant:

Essai	p-nitrophénol %	Temp. max.	Elévation	Elévation moléculaire.
1	0 %	66°.4		
2	1.12 ,	66°.55	0°.15	18°
3	3.65 ,	66°.8	0°.4	15°
4	7.71 ,	67°.2	0°.8	14°5
5	17.38 ,	68°.3	1°.9	15°
6	31.74 ,	69°.95	3°.55	15°5
7	47.4 ,	71°.65	5°.25	15°
8	79.6 ,	74°.5	8°.1	14°

Les chiffres de la dernière colonne font voir que l'élévation du maximum n'est que 1/31 de l'élévation causée par l'*o*-nitrophénol. La présence de 139 mgr. (1 m.m.) de p-nitrophénol dans \pm 150 c.c. du distillat causerait donc une élévation de $0^{\circ}0.5^{\circ}$), supposé qu'on emploie exactement 100 gr. de phénol. Cette valeur étant déjà fort inférieure aux erreurs d'observation, la présence de traces de p-nitrophénol ne pourra donc nullement influencer la précision des résultats. Cette circonstance favorable rend „la méthode du maximum” préférable à toute autre méthode n'ayant pas cet avantage. Le p-nitrophénol employé dans ces essais provenait d'un échantillon fondant à 114° , recristallisé dans l'eau, ce qui ne fit plus changer le point de fusion. La température critique de ce produit recristallisé dans l'eau, était de 92° ($90^{\circ}.3$ TIMMERMANS l. c.).

Essais de contrôle.

De deux mélanges artificiels d'ortho et de paranitrophénol, la teneur en ortho a été déterminée. Afin d'imiter autant que possible le milieu des essais définitifs avec les phosphates de phényle après la saponification, j'ai additionné ces mélanges d'un peu de sulfate et de phosphate de potassium (± 7 gr.), ainsi que d'acide sulfurique (8 c.c.) et de ± 200 c.c. d'eau. Puis ils ont été soumis à la distillation à vapeur d'eau en observant les précautions, citées page 54. La manipulation du distillat, ainsi que la détermination du maximum, sont déjà décrites dans les chapitres précédents.

1.	10	gr. de p-nitrophénol	}	9.2 % d' <i>o</i> -nitrophénol.
	1.017	„ d' <i>o</i> -nitrophénol	}	
		Poids du distillat	152	gr.
		Quantité de phénol, calculée	97	,
		„ pesée	92.04	,
	Maximum {	$70^{\circ}.1$	/	$70^{\circ}.1$ en moyenne.
		{	$70^{\circ}.1$	}

Concentration d'*o*-nitrophénol trouvée à l'aide de la courbe: 1.09 %.

¹⁾ Ce chiffre, se rapportant au système ternaire pourra subir un changement insignifiant dans le système quaternaire phénol + eau + *o*-nitrophénol + p-nitrophénol.

Quantité totale d'*o*-nitrophénol: $\frac{92.04}{100}$ 1.09 gr. — 1.003 gr.

Teneur en *o*-nitrophénol: $\frac{1.003}{11.017} \cdot 100\% = 9.1\%$.

II. 12 gr. de *p*-nitrophénol }
1.003 " *d'o*-nitrophénol } 7.7 % d'*o*-nitrophénol.

Poids du distillat 178 gr.

Quantité de phénol, calculée 113 ".
" " pesée 104.35 "

Maximum { 69°.6 } 69°.6 en moyenne.
{ 69°.6 }

Concentration d'*o*-nitrophénol 0.94 %.

Quantité totale , $\frac{104.35}{100} \cdot 0.94 = 0.981$ gr.

Teneur en *o*-nitrophénol: $\frac{0.981}{13.003} \cdot 100\% = 7.5\%$.

	Trouvée	Calculé
I	9.1 %	9.2 %
II	7.5 %	7.7 %

III

Essais préliminaires ¹⁾).

Le mode opératoire des nitrations a été le même pour tous les essais préliminaires et définitifs. 10 Gr. environ de matière furent introduits lentement dans l'acide nitrique, refroidi dans un mélange réfrigérant. La température fut maintenue entre —5° et —10° en agitant mécaniquement. Quand tout était introduit, on versait dans de l'eau.

Le phosphate triphénylique seul put être nitré par l'acide nitrique p. s. 1.51, sans donner des produits nitrés supérieurs. Analyse du produit nitré qui se sépare quantitativement versé dans l'eau.

313.1 mgr. de matière fournissaient 76.1 mgr. Mg₂P₂O₇.

Trouvé 6.77 % P.

Calculé pour (C₆H₄NO₂)₃PO₄ 6.73 % P.

¹⁾ Les essais préliminaires de l'acétate, du valérate et du stéarate de phényle sont traités dans un chapitre spécial.

Pour les autres phosphates et pour les carbonates, l'acide 1.51 donnait lieu à la formation de produits dinitrés d'où piovenait l' α -dinitrophenol 2.4. Cependant ils pouvaient être nitrés quantitativement avec un acide du p. sp. 1.49—1.50. En les versant dans de l'eau, les produits nitrés ne se séparent pas quantitativement ni ne se laissent épuiser par l'éther, etc. L'analyse directe n'étant donc pas faisable, l'absence de produits dinitrés fut constatée de la manière suivante:

Après la saponification et la distillation à vapeur d'eau, le distillat fut épuisé par l'éther. L'o-nitrophénol obtenu ainsi fondait à 44°.5. L'épuisement du résidu dans le ballon distillatoire fournissait le phénol-para-nitré, fusible à 113°. Ces points de fusion garantissaient donc l'absence de tout produit accessoire.

Saponification.

La saponification des produits nitrés fut exécutée à l'aide de potasse caustique. Après avoir versé dans de l'eau, le liquide fut additionné d'une lessive concentrée de potasse jusqu'à neutralisation. Puis l'on ajoutait un excès de potasse plus ou moins grand selon le caractère des produits à saponifier. C'est ainsi qu'un chauffage de quelques minutes au bain-marie avec un léger excès de potasse suffisait à saponifier complètement le $(C_6H_4NO_2)_2CO_3$. Les phosphates mononitro phényliques au contraire, devaient être maintenus en ébullition à reflux pendant 1 à 2 heures avec un excès de KOH tel que la concentration de la lessive était encore de 10% environ vers la fin de la saponification. Ceci est dû au détachement difficile du dernier groupe $C_6H_4NO_2$ (dans le $C_6H_4NO_2H_2PO_4$), tandis que le premier groupe du $(C_6H_4NO_2)_3PO_4$ se détache dès que l'ébullition a commencé. Un essai spécial montra que les phénols ortho et para nitrés eux-mêmes résistent à ce traitement par une lessive concentrée. Après la saponification les nitrophénols furent libérés de leur solution alcaline par l'addition d'acide sulfrique. Par suite de cela, une partie de l'acide nitrique,

provenant de la nitration, fut libérée à son tour, ce qui nuirait au dosage de l'*o*-nitrophénol à cause de sa présence dans le distillat. Afin d'éviter cet inconvénient il fallut épuiser la solution acidulée avec du benzène, dans lequel ne se dissout que très peu de l'acide nitrique. D'abord quelques essais avaient montré que l'*o*-nitrophénol se laisse facilement et quantitativement extraire de sa solution aqueuse par du benzène. En même temps l'on n'obtient à l'aide du benzène qu'une partie du *p*-nitrophénol, ce qui est cependant sans inconvénient, puisque l'on veut seulement doser l'*o*-nitrophénol. La solution acidulée fut donc épuisée trois fois avec la moitié de son volume de benzène en entier. Ensuite les solutions benzéniques réunies furent lavées à l'eau et l'eau de lavage fut épuisée à la fin avec un peu de benzène. Sans séchage préliminaire le benzène fut distillé, mais non pas entièrement, parce que vers la fin de la distillation les vapeurs de benzène entraînent trop d'*o* nitrophénol. Néanmoins le benzène distillé en contient déjà une petite quantité qu'on peut récupérer en agitant avec une lessive diluée. Puis l'on introduit cette lessive dans le ballon qui contient le résidu de benzène non distillé, où elle sert à retenir l'*o*-nitrophénol pendant qu'on chasse au bain-marie en ballon ouvert le résidu du benzène jusqu'aux dernières traces. Enfin, la solution alcaline, exempte de benzène, est acidulée de nouveau par l'acide sulfurique, après quoi l'on peut procéder à la distillation à vapeur d'eau. Grâce au traitement décrit ci-dessus, il est facile d'éviter qu'à la fin le volume de la solution acidulée ne dépasse pas 200 c.c. voir page 35. On évitera par là que le distillat atteigne une quantité trop grande, selon les considérations à la page 49.

Distillation à vapeur d'eau.

Pour la distillation à vapeur, je me servais d'un ballon d'un litre, muni d'un ramasse-goutte et chauffé au bain de sable. Au moment où le liquide dans le ballon entrail en

ébullition, un courant de vapeur rapide était introduit. Afin d'éviter toute perte d'*o*-nitrophénol, il était nécessaire de refroidir partout la surface du récipient (voir page 48). Il faut avoir soin de recueillir aussi les traces d'*o*-nitrophénol qui souvent se déposent dans le réfrigérant (en verre). Dès que le distillat se montre homogène dans le réfrigérant, bien que fortement refroidi, on peut terminer la distillation. Ensuite on procède au dosage de l'*o*-nitrophénol, dont on trouve tous les détails décrits dans les chapitres précédents.

IV

Nitrations quantitatives.

Afin d'éviter une répétition, il suffit de renvoyer le lecteur au chapitre précédent où se trouve la description des opérations successives. Résumons en quelques mots le procédé entier.

Nitrer, verser dans l'eau, additionner de potasse caustique, saponifier, aciduler par l'acide sulfurique, épuiser avec du benzène, distiller la partie principale du benzène, chasser les dernières traces de benzène en milieu alcalin, aciduler par l'acide sulfurique, distiller à la vapeur d'eau, peser le distillat, ajouter le phénol calculé, agiter le mélange en émulsion, etc.

Il faut encore remarquer que toutes ces manipulations doivent être exécutées quantitativement. Ceci est dû au fait qu'on cherche la quantité totale d'un des isomères (*ortho*), au lieu d'estimer leur relation selon les méthodes quantitatives habituelles. Entre autre, il faut éviter tout échauffement en milieu acide, par exemple pendant l'acidulation, etc., à cause de la volatilité de l'*o*-nitrophénol. Ajoutons encore qu'on doit commencer par peser exactement la quantité à nitrer. Faute de la connaissance du poids du produit nitré, ce chiffre sert à calculer la quantité théorique des phénols para- et orthonitrés correspondants pour y exprimer le pourcentage d'*o*-nitrophénol.

*Nitration du phosphate triphényle (p. mol. 461).*I. \pm 10 gr. de matière; 35 c.c. d'acide nitrique p. sp. 1.51.

Poids du produit nitré: 13.25.

Quantité correspondante de nitrophénols:

$$\frac{3 \times 139}{461} 13.25 = 11.98 \text{ gr. (139 = p. mol. des nitrophénols).}$$

Poids du distillat aqueux 136 gr.

Quantité de phénol calculée 86.5 ,

" " pesée 88.49 ,

Maximum: $\begin{cases} 68^{\circ}.95 \\ 68^{\circ}.90 \end{cases}$ $\begin{cases} 68^{\circ}.925 \text{ en moyenne.} \end{cases}$

Concentration correspondante d'o-nitrophénol selon la courbe: 0.74 %.

Quantité totale d'o-nitrophénol: $\frac{88.49}{100} 0.74 \text{ gr.} = 0.655 \text{ gr.}$ Teneur en o-nitrophénol: $\frac{0.655}{11.98} 100 \% = 5.5 \text{ \%}.$ II. \pm 10 gr. de matière; 35 c.c. d'acide nitrique p. sp. 1.51.

Poids du produit nitré 13.49 gr.

Quantité correspondante des nitrophénols:

$$\frac{3 \times 139}{461} 13.49 \text{ gr.} = 12.20 \text{ gr.}$$

Poids du distillat 155 gr.

Quantité de phénol calculée: $7/11 \times 155 \text{ gr.} = 99$,
" " pesée 99.16 ,Maximum: $\begin{cases} 8^{\circ}.75 \\ 68^{\circ}.75 \end{cases}$ $\begin{cases} 68^{\circ}.75 \text{ en moyenne.} \end{cases}$

Concentration d'o-nitrophénol 0.69 %.

Quantité totale d'o-nitrophénol: $\frac{99.16}{100} 0.69 \text{ gr.} = 0.684 \text{ gr.}$ Teneur en o-nitrophénol: $\frac{0.684}{12.20} 100 \% = 5.6 \text{ \%}.$ *Nitration de phosphate monophényle (poids mol. 174).*

I. 9.82 gr. de matière; 25 c.c. d'acide nitrique p. sp. 1.49.

Quantité correspondante de nitrophénols:

$$\frac{139}{174} 9.82 \text{ gr.} = 7.84 \text{ gr.}$$

Poids du distillat 135 gr.

Quantité de phénol calculée $7/11 \times 135 \text{ gr.} = 86$,
" " pesée 76.08 ,Maximum: $\begin{cases} 72^{\circ}.0 \\ 72^{\circ}.0 \end{cases}$ $\begin{cases} 72^{\circ}.0 \text{ en moyenne.} \end{cases}$

Concentration d'*o*-nitrophénol: 1.65 %.

Quantité totale d'*o*-nitrophénol: $\frac{76.08}{100} \times 1.65$ gr. = 1.255 gr.

Teneur en *o*-nitrophénol: $\frac{1.255}{7.84} \times 100$ % = 16.0 %.

II. 10.09 gr. de matière; 30 c.c. d'acide nitrique p. sp. 1.49.

Quantité correspondante des nitrophénols:

$$\frac{139}{174} \times 10.09 \text{ gr.} = 8.06 \text{ gr.}$$

Poids du distillat 175 gr.

Quantité de phénol calculée: $\frac{7}{11} \times 175$ gr. = 111 ,

 , , , pesée 120.64 ,

Maximum: $\left\{ \begin{array}{l} 70^{\circ}.1 \\ 70^{\circ}.1 \end{array} \right\}$ 70°.1 en moyenne.

Concentration d'*o*-nitrophénol: 1.09 %.

Quantité totale d'*o*-nitrophénol: $\frac{120.64}{100} \times 1.09$ gr. = 1.315 gr.

Teneur en *o*-nitrophénol: $\frac{1.315}{8.06} \times 100$ % = 16.3 %.

Nitration du phosphate diphenyle (p. mol. 250).

I. 10.04 gr. de matière; 30 c.c. d'acide nitrique (p. sp. 1.49).

Quantité correspondante des nitrophénols: $\frac{2 \times 139}{250} \times 10.04$ gr. = 11.16 gr.

Poids du distillat: 124 gr.

Quantité de phénol calculée: $\frac{7}{11} \times 124$ gr. = 79 ,

 , , , pesée: 88.42 ,

Maximum: $\left\{ \begin{array}{l} 72^{\circ}.95 \\ 72^{\circ}.95 \end{array} \right\}$ 72°.95 en moyenne.

Concentration d'*o*-nitrophénol: 1.93 %.

Quantité totale d'*o*-nitrophénol: $\frac{88.42}{100} \times 1.93$ gr. = 1.706 gr.

Teneur en *o*-nitrophénol: $\frac{1.706}{11.16} \times 100$ % = 15.3 %.

II. 10.00 gr. de matière; 30 c.c. d'acide nitrique p. sp. 1.49.

Quantité correspondante des nitrophénols: $\frac{2 \times 139}{250} \times 10.00$ gr. = 11.12 gr.

Poids du distillat: 179 gr.

Quantité de phénol calculée: $\frac{7}{11} \times 179$ gr. = 114 ,

 , , , pesée: 123.81 ,

Maximum: $\left\{ \begin{array}{l} 71^{\circ}.25 \\ 71^{\circ}.3 \\ 71^{\circ}.3 \end{array} \right\}$ 71°.3 en moyenne.

Concentration d'*o*-nitrophénol: **1.44 %.**

Quantité totale d'*o*-nitrophénol: $\frac{123.81}{100} \cdot 1.44 \text{ gr.} = 1.783 \text{ gr.}$

Teneur en *o*-nitrophénol: $\frac{1.783}{11.12} \cdot 100 \% = 16.0 \%$.

Nitration du carbonate neutre de phényle (p. mol. 214).

I. 8.31 gr. de matière; 45 c.c.¹⁾ d'acide nitrique p. sp. 1.50.

Quantité correspondante des nitrophénols: $\frac{2 \times 139}{214} \cdot 8.31 \text{ gr.} = 10.80 \text{ gr.}$

Poids du distillat: 182 gr.

Quantité de phénol calculée: $7/11 \times 182 \text{ gr.} = 116$,
pesée: 119.14 "

Maximum: $\left\{ \begin{array}{l} 69^{\circ}.7 \\ 69^{\circ}.7 \end{array} \right\} 69^{\circ}.7 \text{ en moyenne.}$

Concentration d'*o*-nitrophénol: **0.97 %.**

Quantité totale d'*o*-nitrophénol: $\frac{119.14}{100} \cdot 0.97 \text{ gr.} = 1.156 \text{ gr.}$

Teneur en *o*-nitrophénol: $\frac{1.156}{10.80} \cdot 100 \% = 10.7 \%$.

II. 9.54 gr. de matière; 49 c.c. d'acide nitrique p. sp. 1.50.

Quantité correspondante des nitrophénols:

$\frac{2 \times 139}{214} \cdot 9.54 = 12.39 \text{ gr.}$

Poids du distillat: 172 gr.

Quantité de phénol calculée: $7/11 \times 172 \text{ gr.} = 109$,
pesée: 116.23 "

Maximum: $\left\{ \begin{array}{l} 70^{\circ}.25 \\ 70^{\circ}.3 \\ 70^{\circ}.25 \end{array} \right\} 70^{\circ}.25 \text{ en moyenne.}$

Concentration d'*o*-nitrophénol: **1.14 %.**

Quantité totale d'*o*-nitrophénol: $\frac{116.23}{100} \cdot 1.14 \text{ gr.} = 1.325 \text{ gr.}$

Teneur en *o*-nitrophénol: $\frac{1.325}{12.39} \cdot 100 \% = 10.7 \%$.

Nitration du carbonate de méthyle et de phényle (p. mol. 152).

I. 10.14 gr. de matière; 40 c.c. d'acide nitrique p. sp. 1.495.

Quantité correspondante des nitrophénols:

$\frac{139}{152} \cdot 10.14 \text{ gr.} = 9.27 \text{ gr.}$

¹⁾ Ce volume d'acide plus grand que d'ordinaire sert à tenir en solution le produit nitré, qui tend à cristalliser pendant la nitration.

Poids du distillat: 167 gr.

Quantité de phénol calculée: $7/11 \times 167$ gr. = 106 "

" " pesée 95.72 "

Maximum: $\begin{cases} 71^{\circ}.4 \\ 71^{\circ}.4 \end{cases}$ 71°.4 en moyenne.

Concentration d'o-nitrophénol: 1.47 %.

Quantité totale d'o-nitrophénol: $\frac{95.72}{100}$ 1.47 gr. = 1.407 gr.

Teneur en o-nitrophénol: $\frac{1.407}{9.27} 100\% = 15.2\%$.

II. 9.36 gr. de matière; 35 c.c. d'acide nitrique p. sp. 1.495.

Quantité correspondante de nitrophénols: $\frac{139}{152}$ 9.36 gr. = 8.56 gr.

Poids du distillat: 156 gr.

Quantité de phénol calculée: $7/11 \times 156$ gr. = 99 "

" " pesée: 96.39 "

Maximum: $\begin{cases} 70^{\circ}.9 \\ 70^{\circ}.9 \end{cases}$ 70°.9 en moyenne.

Concentration d'o-nitrophénol: 1.32 %.

Quantité totale d'o-nitrophénol: $\frac{96.39}{100}$ 1.32 gr. = 1.272 gr.

Teneur en o-nitrophénol: $\frac{1.272}{8.56} 100\% = 14.9\%$.

	% d'o-nitrophénol.	
	I.	II.
Phosphate triphénylique	5.5 %	5.6 %
" diphénylique	15.3 ,	16.0 ,
" monophénylique	16.0 ,	16.3 ,
Carbonate neutre de phényle	10.7 ,	10.7 ,
" de méthyle et de phényle	15.2 ,	14.9 ,

L'écart de 0.7 % dans les deux valeurs obtenues pour le phosphate diphénylique pourrait être dû au chiffre trop bas du distillat (124 gr.) du premier essai, qui fait soupçonner que l'o-nitrophénol n'a pas été complètement distillé.

V.

Nitration des éthers de la série grasse.

Quoique j'aie varié de diverses manières les conditions des essais, je n'ai pas réussi à obtenir une nitration quan-

titative. Quant à l'acétate et au valérate, l'acide nitrique p. sp. 1.47—1.49 donnait lieu à la formation d'une quantité considérable d' α -dinitrophénol. Avec un acide moins concentré, je n'obtins que des produits solidifiés à demi, sentant l'éther original. Dans ce cas le liquide aqueux prit peu à peu une teinte brunâtre, grâce, sans doute, à la nitration de phénol libre, formé par une lente saponification de l'éther non-nitré dans le milieu nitrique. De même, le mélange résultant des nitrophénols, d'aspect fort résineux, contenait du phénol à côté d' α -dinitrophénol. Le stéarate résistait à l'action de l'acide 1.48. L'acide 1.50 au contraire fournissait une production considérable d' α -dinitrophénol.

Qualitativement j'ai pu constater: 1. l'absence d' α nitro phénol dans le produit nitré et saponifié du stéarate, 2. la formation de traces d' α -nitrophénol par la nitration du valérate, 3. la formation d'une quantité considérable d' α -nitrophénol chez l'acétate.

Dans trois nitrations de l'acétate avec de l'acide nitrique 1.47, dont j'omets les détails, j'ai fait l'évaluation de l' α -nitrophénol malgré le caractère non-quantitatif des essais. Les valeurs trouvées étaient de 24.2 %, 25.9 % et 19.7 %. Comme la présence de l'acide acétique après la saponification compliquait l'emploi de la „méthode du maximum”, j'ai épuisé le distillat avec de l'éther. Ensuite la solution éthérée fut introduite dans un petit ballon de poids connu. La masse principale de l'éther fut distillée au bain marie. Finalement le petit ballon fut attaché à la trompe, afin d'enlever les dernières traces de l'éther et maintenu dans le vide à la température ambiante, jusqu'à ce que le poids fût devenu constant. De cette manière on peut empêcher une perte d' α -nitrophénol et atteindre une précision de 0.1 % à 0.2 %, ce que j'ai vérifié d'avance par des essais faits avec des quantités connues d' α -nitrophénol.

Malgré le caractère seulement qualitatif de ces derniers essais, ils font voir une augmentation remarquable de l' α -nitrophénol, quand on passe du stéarate à l'acétate. Bien qu'un

résultat complètement quantitatif exige des corrections considérables à cause de la formation de l' α -dinitrophénol, etc., il n'est pas probable que le caractère prononcé des résultats qualitatifs puisse être changé sensiblement par là.

A juger par cette augmentation de l'o-nitrophénol en descendant dans la série des éthers, on pourrait en conclure, qu'une nitration éventuelle quantitative du phénol lui-même donnerait un rendement d'o-nitrophénol dépassant largement la valeur de 25 %.

VI.

Les produits nitrés.

Les produits bruts de la nitration des phosphates et des carbonates de phényle, fournissaient par des cristallisations répétées les combinaisons para-nitrées à l'état de pureté. C'est ainsi que j'ai obtenu le phosphate triphénylique para nitré par trois cristallisations dans l'acide acétique glacial, sous forme d'une masse cristalline, fusible à 155°. RAPP, qui a obtenu ce phosphate, et par nitration et par synthèse, indique aussi le point de fusion à 155°.

Le produit nitré brut du phosphate diphénylique fut lavé avec de l'acide chlorhydrique concentré, dans lequel il est très peu soluble. Après deux cristallisations dans l'acétate d'éthyle, le point de fusion était de 175°. La saponification ne donnait que du p-nitrophénol.

Titrage: 0.3470 gr. exigeaient 18.70 c.c. de soude caustique 0.0550 n.

Poids moléculaire trouvé: 338.

Poids moléculaire calculé pour $(C_6H_4NO_2)_2HPO_4$: 340.

Analyse: 0.4750 gr. fournissaient 0.1546 gr. de $Mg_2P_2O_7$.

Trouvé: 9.08 % P.

Calculé: 9.12 % P.

Il se trouva qu'il existe un hydrate du phosphate diphénylique paranitré ainsi que du phosphate diphénylique lui-même. Cet hydrate contient 1 molécule d'eau de cristallisation.

2.1825 gr. ont absorbé dans l'air 0.1070 gr. d'eau.

Trouvé: 4.7 % d'eau.

Calculé: 5.0 %

Titrage de l'hydrate: 0.2987 gr. exigeaient 15.23 c.c. de soude 0.0550 n.

Poids moléculaire trouvé: 357.

" " calculé: 358.

Le phosphate diphényle paranitré se dissout facilement dans l'alcool froid, l'alcool méthylique et l'acétone, tandis qu'il est peu soluble dans l'éther, le benzène, le chloroform et la ligroïne.

Mes observations concernant ce phosphate ne s'accordent pas avec celles de RAPP¹⁾, qui indique le point de fusion à 133°.5. Le fait que RAPP a préparé son produit pur fondant à 133°.5 par des cristallisations répétées dans l'alcool, fait supposer que le phosphate a été converti dans l'éther éthylique, durant cette opération. Les résultats obtenus ci-dessous avec le phosphate monophényle confirment cette supposition.

Puisque le produit nitré du phosphate monophényle ne se sépare pas en le versant dans de l'eau, j'ai refroidi la solution nitrique, (dans un mélange d'alcool et de neige carbonique) dès que la nitration était terminée, afin de faire cristalliser le phosphate. A l'aide d'une centrifugation rapide il fut privé autant que possible de l'acide nitrique adhérent. Puis le produit, encore humide, fut repris par de l'éther, qu'on chassait ensuite dans le vide sans éléver la température. Cette opération deux fois répétée, servait à se débarrasser complètement de l'acide nitrique. Après recristallisation dans l'éther, le produit fondait à 153°.

Titrage: 0.1737 gr. exigeaient 28.70 c.c. de soude 0.0550 n.

Poids moléculaire trouvé: 220.

" " calculé: 219

Ici encore, mes résultats sont opposés à ceux de RAPP, qui donne le point de fusion à 112°. Sa manière d'isoler le phosphate nitré, après l'avoir versé dans de l'eau, consistait à évaporer la solution aqueuse tout en ajoutant de l'alcool.

¹⁾ I. c.

Cependant, la teneur en phosphore de ce produit, fondant à 112°, fut trouvée par RAPP à 11.1 % et calculée à tort à 10.95 % au lieu d'à 14.2 %. La valeur de 11.1 % trouvée par lui diffère très peu du pourcentage de phosphore (11.3 %) de l'éther di-éthylique correspondant. Dans ce cas il n'est donc guère douteux que le produit que RAPP considère comme le phosphate p. nitromonophénylique soit vraiment l'éther ($C_6H_4NO_2$) ($C_2H_5)_2PO_4$.

Le produit brut de la nitration du carbonate neutre de phényle, lavé à l'eau et séché, fut purifié par des cristallisations dans le chloroforme. Point de fusion 140°.

Analyse: 0.3190 gr. fournissaient 25 c.c. de N à 16° et 747.5 m.m.

Trouvé: 9.3 % N.

Calculé: 9.2 % N.

Par saponification je n'obtins que du paranitrophénol.

Le carbonate de méthyle et de p-nitrophényle, obtenu par cristallisation dans le benzène, sous forme d'aiguilles blanches, luisantes, fondait à 114°. Dans la littérature le point de fusion du carbonate méthyle et de p-nitrophényle formé par l'action de p-nitrophénol sur l'éther méthylique de l'acide chlorocarbonique, est indiqué à 112°.

Selon les nitrations quantitatives la teneur en o-nitrophénol la plus élevée dans ces produits nitrés est de 16 %

En outre, il est très probable, qu'à côté des isomères para et ortho, il se formera des isomères „mixtes”, par exemple le dérivé (p. $C_6H_4NO_2$)₂ (o. $C_6H_4NO_2$) PO_4 . A cause de cette complication et de leur petite quantité, j'ai renoncé à isoler ces produits accessoires.

Résumé.

1. Les matières suivantes ont été préparées à l'état de pureté: les trois phosphates de phényle, le carbonate neutre de phényle et le carbonate de méthyle et de phényle, l'acétate et l'isovalérate de phényle.
2. L'existence d'un hydrate à 2 aq. du phosphate diphenylique a été démontrée.

3. Une méthode est décrite, qui permet de trouver la teneur en o-nitrophénol des produits nitrés et saponifiés à l'aide de la variation de la température critique de dissolution du système eau + phénol par un troisième constituant.
4. Construction d'une courbe, qui présente les températures maximales de dissolution — dans les sections verticales par le sommet H_2O — du système ternaire eau + phénol + o-nitrophénol en fonction de la concentration en o-nitrophénol, exprimée sur 100 gr. de phénol (de 90 %).
5. De même une série complète de ces températures maximales a été déterminée pour le système eau + phénol + p-nitrophénol.
6. Les phosphates et carbonates de phényle ont été nitrés quantitativement et après saponification la teneur en o-nitrophénol des produits mononitrés a été déterminée.
7. La nitration de l'acétate a fourni un produit nitré, contenant de l' α -dinitrophénol 2.4, ce qui n'a permis qu'un dosage approximatif de l'o-nitrophénol. Les nitrations de l'iso-valérate et du stéarate n'ont donné que des résultats qualitatifs.
8. Les produits para-nitrés des phosphates et des carbonates ont été isolés à l'état de pureté. Ainsi le carbonate neutre de paranitrophényle a été obtenu pour la première fois, tandis que du phosphate di paranitrophényle un hydrate avec 1 aq. a été isolé.

Avant de terminer ce travail je tiens à exprimer à Mr. A. F. HOLLEMAN mes remerciements sincères de la bienveillance qu'il m'a témoignée ainsi que de ses conseils, dont j'ai beaucoup profité.

Je tiens également à présenter à Mr. F. E. C. SCHEFFER l'expression de ma gratitude pour l'aide qu'il a bien voulu me donner dans l'étude du chapitre II.

23 Février 1916.

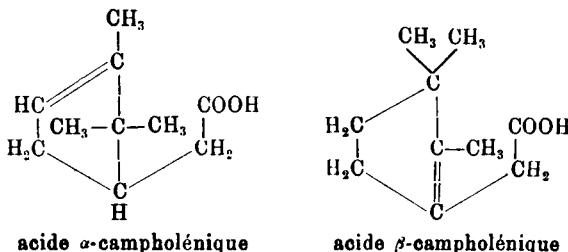
(Reçu par la Rédaction le 25 Février 1916).

Sur la structure des acides campholéniques.

PAR M. J. R. N. VAN KREGTEN¹).

Introduction.

Aujour d'hui on donne aux acides isomères α - et β -campholéniques presque unanimement les formules



en admettant une différence dans le groupement des atomes dans les deux molécules. Si cette opinion est juste, il faut que les deux acides dihydrocampholéniques correspondants soient bien différents. Si, par contre, c'est seulement la double liaison qui a subi un déplacement, les acides dihydrocampholéniques nommés doivent être identiques.

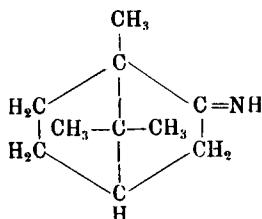
BÉHAL²) n'a pas réussi à obtenir ces acides par hydrogénéation directe des acides incomplets. Le traitement avec du sodium et de l'alcool, avec de l'amalgame de sodium et de l'alcool ou avec du zinc et de l'acide acétique n'a pas pu effectuer la saturation de la double liaison dans ces cas-ci.

¹) Voir la thèse de doctorat, Groningue Octobre 1910, dont par des circonstances imprévues la publication dans ce „Recueil” a été retardée.

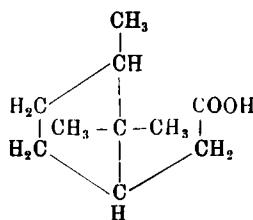
²) Bull. Soc. Chim. [3] 13, 841; 31, 179.

C'est pourquoi j'ai suivi, sur l'invitation de feu M. le professeur EVKMAN, la méthode d'hydrogénéation catalytique de M.M. SABATIER et SENDERENS. Les acides dihydrocampholéniques, obtenus de cette manière, se sont prouvés bien différents.

De plus, l'occasion se présentait de comparer l'acide α -dihydrocampholénique à l'acide dihydrocampholénique de M.M. MAHLA et TIEMANN¹⁾, préparé de la campherimine



De cet acide M.M. BLANC et DESFONTAINES²⁾ ont obtenu la combinaison racémique, en partant du camphre racémique. Dans le cas d'identité, ce dernier acide serait réellement un dérivé α , comme il est considéré dans la littérature, et la formule



que les savants précités lui attribuent, serait juste.

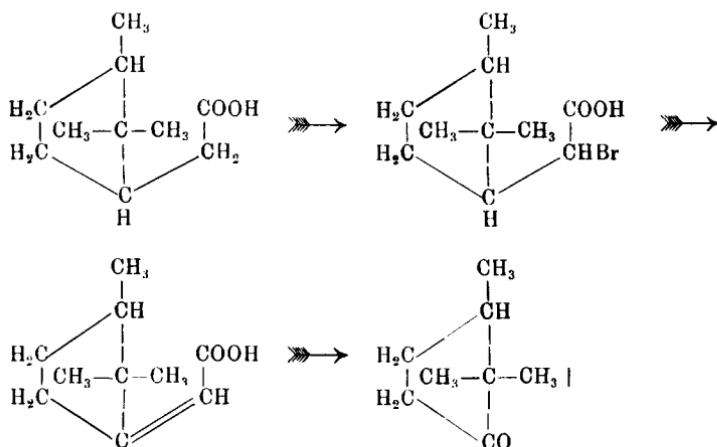
Ensuite, les acides dihydrocampholéniques, ayant la même configuration que les acides incomplets correspondants, formaient pour la recherche de la constitution une base beaucoup plus solide que les acides incomplets eux-mêmes, puisque après élimination de la double liaison, on n'aura plus à craindre des transpositions moléculaires, telles qu'elles se manifestent

¹⁾ D. Ch. G. 33, 1929.

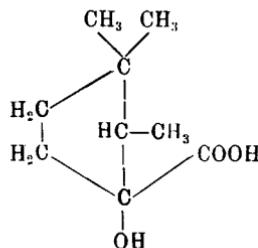
²⁾ Bull. Soc. Chim. [3] 29, 607.

en grand nombre chez les dérivés campholéniques et chez d'autres corps cycliques.

M. BLANC¹⁾ et ses collaborateurs ont opéré avec l'acide dihydrocampholénique actif de MAHLA et TIEMANN et plus tard avec la combinaison racémique de cet acide de la manière suivante. L'acide fut bromé et l'éther bromé traité par la potasse alcoolique. L'acide incomplet, ainsi obtenu, fut oxydé par le permanganate,



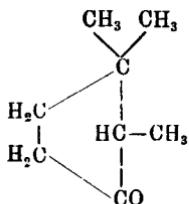
et la cétone, qui en résultait, comparée à la cétone triméthyl 1. 1. 2. cyclopentanone 3, obtenue par M. NOYES²⁾ en oxydant l'acide α -oxydihydro-isolauronolique



¹⁾ Bull. Soc. Chim. [3] 27, 71; 29, 607.

²⁾ Americ. Chem. Journ. 22, 258; 23, 128.

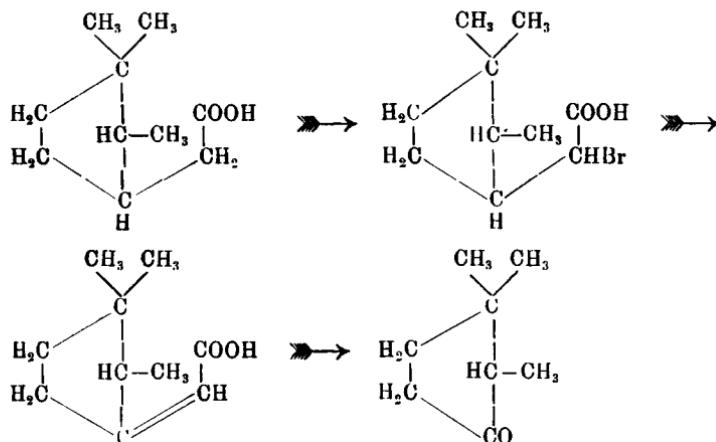
et synthétiquement en chauffant l' $\alpha\beta\beta$ -triméthyladipate de calcium et qui a donc certainement la structure



triméthyl 1. 1. 2. cyclopentanone 3. (NOYES).

Les deux cétones se sont montrés bien différentes.

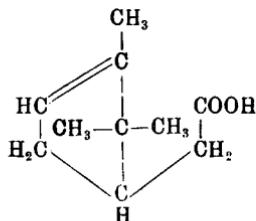
Il est évident que l'acide β -dihydrocampholénique, traité de la manière décrite, donnera la cétone de M. NOYES.



A une seule variation près, j'ai suivi le mode de préparation, indiqué par M. BLANC et j'ai réussi à constater, que la cétone résultante de l'acide β -dihydrocampholénique est identique à celle de M. NOYES. De cette manière nous avons acquis une nouvelle preuve pour la constitution de cet acide.

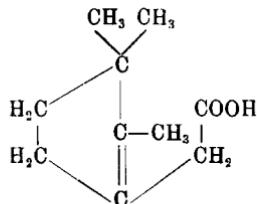
PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. PRÉPARATION DES ACIDES CAMPHOLÉNIQUES INCOMPLETS.

1. Acide α -campholénique.

En partant dudit nitrile α -campholénique, obtenu en traitant la camphoroxime avec de l'acide sulfurique dilué, il résulte toujours un mélange des deux acides isomères, α - et β -campholéniques.

C'est pourquoi j'ai suivi le mode de préparation de M. TIEMANN¹⁾, en chauffant l' α -campholénamide pure (p. d. f. 131°.5) avec de la potasse alcoolique pendant quelques jours au bain-marie. Cependant, pour mettre en liberté l'acide campholénique de ses sels de potassium et d'ammonium, il est préférable d'employer l'acide acétique au lieu de l'acide sulfurique, parce que de cette manière on prévient autant que possible la formation de lactone et d'acide β . Après une neutralisation exacte avec de l'ammoniaque dilué, la quantité théorique de Ca Cl₂ en solution aqueuse fut ajoutée, en chauffant au bain-marie. En refroidissant, le sel de chaux se déposait sous forme d'aiguilles fines, qui furent recueillies et traitées de nouveau avec de l'acide acétique. L'acide α -campholénique, ainsi obtenu, montrait une rotation plus grande que celle trouvée par M. TIEMANN (9°37'). J'ai trouvé $[\alpha]_{D}^{18^{\circ}} = + 10^{\circ}56'$.

2. Acide β -campholénique.

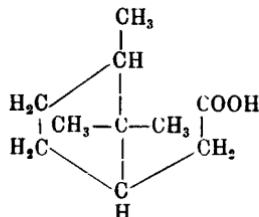
¹⁾ B. D. Ch. G. 29, 3007.

J'ai obtenu ce corps suivant le mode de préparation décrit par M. TIEMANN¹⁾, seulement je me suis servi de nouveau d'acide acétique au lieu d'acide sulfurique pour mettre en liberté l'acide campholénique de ses sels. Quelques expériences comparatives m'ont prouvé que les rendements sont beaucoup plus grands dans le premier cas. Après une cristallisation dans le benzène, j'ai obtenu l'acide β -campholénique sous forme de larges cristaux, avec le point de fusion de 49° (corr.).

(52° d'après TIEMANN, 53°.5 d'après BÉHAL).

II. RÉDUCTION DES ACIDES CAMPHOLÉNIQUES. PRÉPARATION DES ACIDES DIHYDROCAMPHEOLÉNIQUES.

1. Acide α -dihydro campholénique (α campholanique).



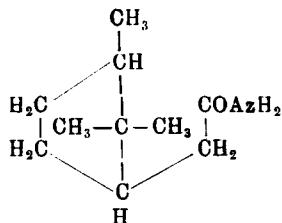
L'acide α -campholénique est réduit suivant la méthode de M.M. SABATIER et SENDERENS, en conduisant ses vapeurs, mêlés d'un excès d'hydrogène pur et sec, sur du nickel réduit, à une température de 200°. L'opération se répète, de manière que l'acide passe deux fois. Le produit formé, décolorant encore un peu le brome en solution acétique, est traité avec une solution de carbonate de sodium, dans laquelle une mince partie est insoluble (hydrocarbure ou peut-être lactone), qu'on extrait avec de la ligroïne. Puis, la solution aqueuse du sel de sodium est traitée avec du KMnO₄ de 5 %, pour oxyder une partie de l'acide incomplet, échappée à la réduction. Quand la décoloration momentanée cesse, le bioxyde de manganèse qui s'est formé est éliminé

¹⁾ B. D. Ch. G. 30, 243.

par filtration; l'acide est mis en liberté au moyen d'acide sulfurique, lavé à l'eau, séché et distillé sous pression réduite. La plus grande partie passait de 140°—142° (12 m.m.).

Cependant, il fallait se méfier un peu de la pureté du produit obtenu de la manière décrite, puis qu'il pouvait contenir, ne fût ce qu'en petites quantités, de l'acide α -dioxydihydrocampholénique, formé par le traitement avec le permanganate de l'acide incomplet échappé à la réduction. Comme il me semblait presque impossible d'obtenir le corps cherché à l'état de pureté parfaite par une distillation fractionnée, je l'ai transformé d'abord en son amide, qui pouvait se purifier aisément au moyen de quelques cristallisations.

Préparation de l'amidé α -dihydrocampholénique.



L'acide est transformé en sel d'ammonium en conduisant un courant de NH₃ sec à travers la solution dans la ligroïne. Le sel ammoniacal est précipité, essoré à la trompe et lavé avec de la ligroïne. L'amide cherchée est obtenue en chauffant le dihydrocampholénate d'ammonium auquel on ajoute un petit morceau de carbonate de NH₄, dans des tubes de verre fermés pendant cinq heures à une température de 220°—230°. Après refroidissement, le contenu des tubes est extrait avec de l'alcool de 96% ; on chasse l'alcool et l'on distille dans le vide. L'amide passe presque en entier et incolore vers 161°—171° (13 m.m.). Après quelques cristallisations dans un mélange de benzène et d'alcool absolu, le corps cherché est obtenu à l'état de pureté sous forme de petites lames luisantes, fondant à 150°.5 (corr.), facilement solubles dans l'alcool, moins solubles dans le benzène.

Analyse: 0.2243 gr. ont donné 15.8 c.c. d.Az. à 16°3 et 773 m.m.

Trouvé: Az 8.3%.

Calculé pour $C_{10}H_{18}AzO$: 8.3%.

Rotation moléculaire: $[\alpha]_D^{16^\circ} = + 26^\circ 26'$.

Préparation de l'acide α -dihydrocampholénique.

L'amide α dihydrocampholénique (26.5 gr.) est chauffé pendant trois jours avec de la potasse alcoolique au bain-marie à un réfrigérant descendant. Après évaporation de l'alcool et addition d'eau, l'acide est mis en liberté au moyen d'acide sulfurique dilué, puis lavé, séché et distillé dans le vide. (P. d'ébull. 143°—144°; 12 m.m.). Rendement de 20 grammes. Le composé pur, ainsi obtenu, constitue un liquide huileux n'absorbant plus le brome et ne décolorant le permanganate de potassium qu'après quelques moments.

Poids équiv.: 0.3101 gr. sont neutralisés par 18.2 c.c. d'alcali 0.1 n.

Trouvé: 170.4

Calculé pour $C_{10}H_{18}O_2$: 170.0

Poids spécifique: $d \frac{16^\circ.5}{4^\circ} = 0.9801$.

$d \frac{20^\circ.5}{4^\circ} = 0.9773$.

Indice de réfraction: $n_D^{21^\circ.1} = 1.46058$.

Rotation moléculaire: $[\alpha]_D^{15^\circ} = + 24^\circ 59'$.

L'éther éthylique est préparé en conduisant un courant de HCl dans la solution alcoolique de l'acide. Le produit formé est recueilli en ajoutant de l'eau; on lave et on distille sous pression réduite. P. d'éb. 112°—113° (14 m.m.).

Liquide avec une odeur fort agréable.

Poids spécifique: $d \frac{14^\circ.8}{4^\circ} = 0.9276$.

Indice de réfraction: $n_D^{22^\circ.3} = 1.44533$.

Rotation moléculaire: $[\alpha]_D^{15^\circ.5} = + 21^\circ 49'$.

Anilide.

On obtient l'anilide α -dihydrocampholénique en chauffant l'acide avec de l'aniline dans un tube scellé pendant 5

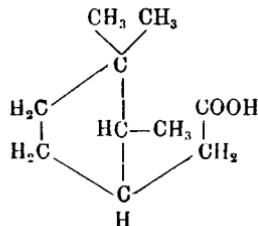
heures à une température de 220°—250°. Après une distillation dans le vide, le produit est cristallisé dans un mélange de benzène et de ligroïne. L'anilide se présente sous forme d'aiguilles fines, fondant à 128°—129° (corr.).

Analyse: 0.2849 gr. ont donné 14.8 c.c. d'Az. à 14° et 749 m.m.

Trouvé: Az 5 9%.

Calculé pour $C_{16}H_{23}AzO$: 5.71%.

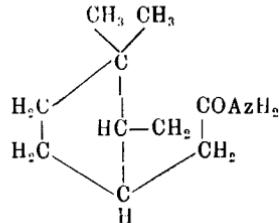
2. Acide β -dihydrocampholénique (β -campholanique) (racémique).



Le mode d'hydrogénéation a été tout à fait le même que pour l'acide α . Une petite quantité du produit de la réduction, qui était insoluble dans le carbonate de sodium, fut extraite avec de la ligroïne. Après le traitement par le permanganate l'acide est mis en liberté avec de l'acide sulfurique, lavé, séché et distillé dans le vide. (p. d'éb. 147°—148°, 15 m.m.).

Ensuite je lui ai fait subir la purification définitive au moyen de l'amide, suivant la méthode déjà décrite pour l'acide α -dihydrocampholénique.

Préparation de l'amide β -dihydrocampholénique (racémique).



Le β -dihydrocampholénate d'ammonium est chauffé pendant 5 heures à 220°—230°, dans des tubes fermés. Le produit

formé, après distillation sous pression réduite, (165°—172°, 12 m.m.), est cristallisé plusieurs fois dans un mélange de benzène et d'alcool absolu. On obtient ainsi le corps cherché à l'état de pureté, fondant à 157° (corr.), et se dissolvant aisément dans l'alcool, moins facilement dans le benzène.

Analysé: 0.3352 gr. ont donné 22.6 c.c. d'Azote à 10°.6 et 775 m.m
Trouvé Az: 8.2%.

Calculé pour $C_{10}H_{18}AzO$: 8.3%.

Préparation de l'acide β -dihydrocampholénique.

13 gr. de l'amide β -dihydrocampholénique ont été chauffés avec une solution de 8 gr. de potasse caustique dans 25 c.c. d'alcool de 96 % au bain-marie à un réfrigérant ascendant. Au bout de trois jours, le tout était saponifié. Après évaporation de l'alcool la solution est acidifiée par de l'acide sulfurique; on extrait avec de la ligroïne, on lave à l'eau et on distille (136°—137°, 10 m.m.). Rendement de 9 grammes.

L'acide β -dihydrocampholénique racémique pur est un produit huileux qui n'absorbe point le brome, tandis que le permanganate n'est décoloré qu'après quelques instants.

Poids équiv.: 0.3406 gr. d'acide sont neutralisés par 20.05 c.c. d'alcali 0.1 n.

Trouvé: 169.9.

Calculé pour $C_{10}H_{18}O_2$: 170.0.

Analysé:

I. 0.2021 gr. ont donné 0.5237 gr. de CO_2 et 0.1884 gr. de H_2O .

II. 0.3004 gr. ont donné 0.7783 gr. de CO_2 et 0.2890 gr. de H_2O .

Trouvé: I C 70.67%; H 10.35%.

II C 70.66%; H 10.69%.

Calculé pour $C_{10}H_{18}O_2$: C 70.6%; H 10.6%.

Poids spécifique: $d \frac{10^{\circ}.3}{4^{\circ}} = 0.9813$.

$d \frac{16^{\circ}.3}{4^{\circ}} = 0.9767$.

Indice de réfraction: $n_D^{17.5} = 1.45992$.

L'éther éthylique est préparé en traitant la solution alcoolique de l'acide avec HCl gazeux. Après purification

et distillation (111°, 13 m.m.) l'éther est obtenu sous forme d'un liquide d'odeur agréable.

$$\text{Poids spécifique: } d \frac{18^{\circ}3}{4^{\circ}} = 0.9253.$$

$$\text{Indice de réfraction: } n_D^{22^{\circ}3} = 1.44371.$$

L'anilide β -dihydrocampholénique a été obtenue sous forme de petites aiguilles, qui fondent à 134°–134.5° (corr.).

Analyse: 0.1774 gr. ont donné 9.1 c.c. d'azote à 16° et 753 m.m.

Trouvé: Az 5.89%.

Calculé pour $C_{16}H_{23}AzO$: Az 5.71%.

3. Afin de comparer les deux acides dihydrocampholéniques, préparés de la manière décrite, à l'acide de MAHLA et TIEMANN¹⁾, j'ai réuni leurs propriétés physiques dans la table suivante.

Acides dihydrocampholéniques	Mahla et Tiemann	α	β
Acide.	Point d'ébullition 160° (22 mm.)	143°–144° (12 mm.)	186°–187° (10 mm.)
	Poids spécifique 0,98048	0,9801 (16°5)	0,9767 (16°3)
	Indice de réfraction n_D 1,46277	1,46058 (21°1)	1,45992 (17°5)
	Rotation moléculaire $[\alpha]_D$ + 28°26'	+ 24°59'	
Ether éthylique.	Point d'ébullition 230° (760 mm.)	112°–118° (14 mm.)	111° (18 mm.)
	Poids spécifique — —	0,9276 (14°8)	0,9253 (18°3)
	Indice de réfraction n_D — —	1,44583 (22°3)	1,44371 (22°3)
	Rotation moléculaire $[\alpha]_D$ + 26°33'	+ 21°49'	
Amide.	Point de fusion 143°	150° (corr.)	157° (corr.)
	Rotation moléculaire $[\alpha]_D$ + 20°50'	+ 26°25'	
Anilide. Point de fusion.	— —	128°–129° (corr.)	134°–134.5° (corr.)

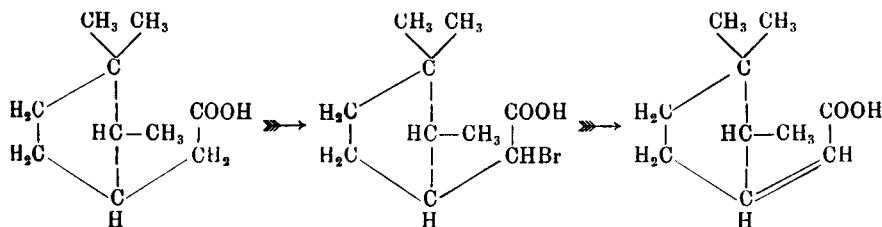
On voit clairement, que les deux acides α - et β -dihydrocampholéniques ne sont pas identiques, ce qui prouve de nouveau la différence dans la configuration des composés incomplets correspondants.

En rapprochant les propriétés de l'acide de MAHLA et

¹⁾ Loc. cit.

TIEMANN et celles de l'acide α -dihydrocampholénique obtenu par réduction, il me paraît impossible de conclure à l'identité de ces deux corps. Les valeurs de la rotation des deux acides, de leurs éthers et de leurs amides montrent d'assez grandes différences. Le point de fusion de l'amide de M. et T. est plus bas que celui de l' α -dihydrocampholénamide. Il me semble donc, qu'il reste toujours à prouver, que l'acide dihydrocampholénique de M. et T. appartienne incontestablement à la série α .

III. PRÉPARATION DE L'ACIDE $\beta - \text{A}^1$ CAMPHOLÉNIQUE (RACÉMIQUE).



1. *Bromuration de l'acide β -dihydrocampholénique.*

70 gr. de l'acide β -dihydrocampholénique sont traités par 87.5 gr. de pentachlorure de phosphore; puis, quand le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on chauffe au bain-marie pendant deux heures. On ajoute alors, goutte à goutte, 21.1 c.c. de brome sec, en chauffant légèrement. La réaction terminée, on verse le tout dans 125 c.c. d'alcool absolu, en refroidissant par de l'eau glacée. L'éther bromé qui se forme, est lavé avec une solution de bisulfite de sodium, puis avec de l'eau, et distillé dans le vide ($125^\circ - 130^\circ$, 10 m.m.).

Rendement de 89 grammes.

Au lieu de potasse alcoolique, je me suis servi de chinoline pour obtenir l'acide incomplet $C_8H_{14} = CH \cdot CO_2 H$ de l'éther bromé, décrit ci-dessus.

89 grammes de cet éther ont été chauffés avec le même poids de chinoline, fraîchement distillée, dans un bain d'huile à 200°, à un réfrigérant ascendant. Après refroidissement, l'éther incomplet est distillé dans un courant de vapeur et ensuite gagné par extraction du distillatum avec de la ligroïne. Afin d'éloigner un peu de chinoline, la solution obtenue est lavée d'abord avec de l'acide sulfurique dilué, ensuite avec de l'eau. Après évaporation de la ligroïne, on distille sous pression réduite. L'éther incomplet passe à 110° - 115° (12 m.m.). Le rendement est de 62 grammes

On obtient l'acide incomplet $C_8H_{14} = CH \cdot CO_2 H$ en saponifiant l'éther par la potasse alcoolique. On chauffe trois jours au bain marie; après cela on fait évaporer l'alcool en ajoutant de l'eau. La solution, épuisée par la ligroïne, qui enlève une petite quantité d'éther non saponifié, est acidifiée par l'acide sulfurique; il se sépare une huile que l'on extrait à la ligroïne; on lave, on déssèche sur du $CaCl_2$ et on distille. La plus grande partie passe à 144° - 147° (12 m.m.); on ajoute de l'éther sec et on fait cristalliser lentement dans un endroit frais. Au bout de quelques jours, l'acide cherché est obtenu sous forme de lames minces, qui fondent, après une cristallisation dans l'alcool dilué, à 94°.5 - 95°.5 (corr.); il absorbe le brome et une solution de son sel de sodium décolore instantanément le permanganate.

Poids équiv.: 0.1283 gr. d'acide sont neutralisés par 7.65 c.c. d'alcali 0.1 n.

Trouvé: 167.8.

Calculé pour $C_{10}H_{16}O_2$: 168.0.

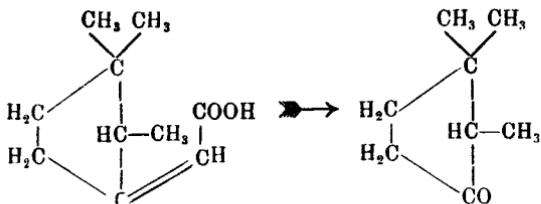
Analyses:

0.2221 gr. ont donné 0.5796 gr. de CO_2 et 0.1859 gr. de H_2O .

Trouvé: C 71.17%; H 9.30%.

Calculé pour $C_{10}H_{16}O_2$: C 71.43%; H 9.52%.

2. Préparation de la 1. 1. 2. triméthylcyclopentanone 3. (racémique).



14.2 gr. d'acide β - Δ^1 campholénique sont dissous dans la quantité nécessaire d'une solution étendue de potasse caustique. On ajoute lentement, en agitant, une solution de permanganate à 5% ; le liquide s'échauffe légèrement en répandant une forte odeur de menthe. On cesse l'addition de l'oxydant, lorsque la coloration rose reste permanente au bout de 6 ou 7 minutes. La cétone formée est entraînée alors au moyen d'un courant de vapeur d'eau, et recueillie par extraction avec de la ligroïne (35° — 40°) ; on déssèche sur le CaCl_2 et on distille la ligroïne au bain-marie ; puis on fait subir au restant une distillation fractionnée. La plus grande partie passe à 167° — 169° (corr.) à 760 m.m. Une seconde distillation n'a pas changé le point d'ébullition.

La 1. 1. 2. triméthylcyclopentanone est un liquide assez mobile, avec une forte odeur de camphre et de menthe à la fois ; pour le poids spécifique j'ai trouvé :

$$d \frac{19.95}{4^\circ} = 0.8942 \text{ (corrigé sur le vide).}$$

M. NOYES¹⁾ donne pour sa cétone les poids spécifiques

$$d \frac{20^\circ}{4^\circ} = 0.8956; d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.8911;$$

cependant il ajoute, que ces chiffres ne peuvent pas être très exacts, à cause de la petite quantité du produit.

¹⁾ Loc. cit.

Analyses:

0.1697 gr. ont donné 0.4719 gr. de CO₂ et 0.1700 gr. de HO₂.

Trouvé: C 75.84%; H 11.13%.

Calculé pour C₈H₁₄O: C 76.19%; H 11.11%.

Pour comparer à la cétone de M. NOVES j'ai préparé ensuite l'oxime, la sémicarbazone et le dérivé benzylidénique.

Oxime. C₈H₁₄ = Az . OH.

0.4 gr. de la cétone, et 1 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine avec la quantité théorique de potasse caustique à 10%, sont dissous dans de l'alcool. Au bout de deux jours, on chauffe au bain-marie pendant deux heures, puis on ajoute de l'eau. L'oxime cristallise lentement sous forme de petites aiguilles, fondant à 105°—105.5 (corr.); odeur de campheroxime.

Semicarbazone. C₈H₁₄ = Az . AzH . COAzH₂.

A une solution aqueuse contenant 0.5 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 0.5 gr. d'acétate de potassium, on ajoute 0.5 gr. de la cétone, puis de l'alcool étendu, jusqu'à ce que le liquide soit devenu clair. Au bout de quelques jours, la sémicarbazone se sépare sous forme de petits cristaux lamellaires, qui sont cristallisés dans l'alcool à chaud, étant très peu solubles dans l'alcool à froid. P. d. f. 221°.5—222° (corr.) avec décomposition.

Dérivé benzylidénique. C₈H₁₂O = CH . C₆H₅.

Ce composé est obtenu en ajoutant à 0.6 gr. de la cétone, 10 c.c. d'une solution de potasse caustique à 10% et 0.5 gr. de benzaldéhyde fraîchement distillée; puis de l'alcool, jusqu'à ce que tout soit devenu clair. Au bout de deux jours, le produit de la condensation est précipité par de l'eau; on extrait à l'éther, on déssèche sur du CaCl₂ et on distille l'éther. Lorsque, au bout de quelques jours, le composé ne commençait pas encore à cristalliser, j'ai suivi la méthode indiquée par M. NOVES, en chauffant le liquide dans un petit matras, dans un bain d'huile à 185°, sous pression réduite (20 m.m.). En refroidissant, le composé

benzylidénique devint solide; après une cristallisation dans l'alcool, il est obtenu sous forme de petites lamelles, fondant à 73°—73°.5; assez solubles dans l'alcool, très peu solubles dans l'eau.

En rapprochant les propriétés de la cétone de NOYES (I) et celles de la cétone, préparée par oxydation de l'acide $\beta\cdot\Delta^1$ campholénique (II)

	I.	II.
Point d'ébullition	167°—169°	167°—169°
Oxime p. d. f.	104°—105°	105°—105°.5
Semicarbazone p. d. f.	—	221°.5—222°
Dérivé benzylidénique p. d. f.	74°	73°—73°.5

on constate que les deux cétones sont bien identiques.

Amsterdam, 25 Février 1916.

(Reçu le 25 Février 1916).

Contributions à la connaissance de la réaction des imino-dérivés aliphatiques avec l'acide azotique réel¹⁾

PAR M. M. A. P. N. FRANCHIMONT et J. V. DUBSKY.

Introduction.

C'est en 1883 que l'un de nous (FRANCHIMONT) commença ses recherches sur les régularités qu'on peut observer dans la réaction entre l'acide azotique réel²⁾ et les composés de l'hydrogène ayant l'hydrogène lié, soit au carbone, soit à l'azote³⁾, surtout chez les composés aliphatiques.

Une de ces régularités était que: dans des composés cycliques, l'atome d'H, lié à l'azote, en formant le groupe NH, ne réagit pas avec l'acide azotique réel, lorsque ce groupe est placé entre deux groupes CO; il réagit bien

¹⁾ Par diverses circonstances, indépendantes de notre volonté, la publication de ce travail, dont un résumé a été communiqué à l'Académie des Sciences d'Amsterdam le 29 Juin 1912, a été retardée.

²⁾ C'est à dire l'acide azotique absolu, qu'on obtient le plus facilement en distillant, sous pression réduite, un mélange d'acide azotique (p. s. 1.42) avec deux fois environ son poids d'acide sulfurique (p. s. 1.847) au bain-marie dans un faible courant d'air bien sec. (Ce Rec. XVI. p. 386). On peut se le procurer aussi en distillant l'acide azotique ordinaire avec la quantité de P₂O₅ requise pour en retrancher l'eau qu'il contient (ce Rec. II p. 331). Il doit être parfaitement incolore et avoir un poids spécifique de 1.52 à 15°.

³⁾ Voyez: sa "Conférence faite à la Société chimique de Paris le 1^{er} Avril 1890", qui contient un résumé de ses travaux antérieurs à cette date, tous publiés dans ce Recueil, ainsi que des idées qui l'ont guidé dans ses recherches.

au contraire, lorsque ce groupe se trouve entre CO et le résidu d'un hydrocarbure saturé¹). Jusqu'en 1912 on pouvait y ajouter qu'il ne réagit pas lorsque le groupe NH est placé entre deux résidus d'hydrocarbures saturés. (Le fait, que la réaction a seulement lieu quand le groupe NH est placé entre deux groupes de caractère différent a pu quelquefois soulever l'idée d'une forme tautomère du composé.)

Au fond il y avait donc trois règles, qui semblaient régir aussi la conduite des composés acycliques, quoique sans aucun doute le cycle aura son influence propre; elles semblaient dépendre de la fonction que remplit le composé contenant le groupe NH, à savoir: amine secondaire (imine), amide ou imide.

Il n'y avait que les composés ayant la fonction d'amide qui réagissaient.

Chez les amides acycliques on avait trouvé cependant que le groupe alkyle influence la réaction et on pouvait donc s'attendre à observer quelque chose d'analogue chez les composés cycliques.

Les deux premières régularités avaient été trouvées principalement par l'examen de la conduite de dérivés de l'urée, cycliques penta- et hexatomiques: elles furent confirmées plus tard sur d'autres composés. P. e. l'acide para banique, l'alloxane, la succinimide ne réagissent pas; la malonuréide (acide barbiturique) réagit, non pas avec ses groupes NH, mais avec le groupe CH₂; la diméthylmalonuréide ne réagit pas.

¹⁾ Le groupe CH₂ n'est point du tout nécessaire. HARRIES (Liebig's Ann. 327 p. 358) prétend que j'aurais montré la nécessité de ce groupe mais à tort car à la page même qu'il cite de ce Recueil, se trouve le contraire. Il créa aussi une regrettable confusion, en parlant d'acide nitrique concentré (höchst concentrirt Salpetersäure) p. 373 dont il trouve nécessaire d'établir le sens et pour lequel il recommande un acide, même sans en donner le p. s., avec lequel dans plusieurs cas il est impossible d'obtenir de bons résultats, au lieu de parler de l'acide azotique réel, c'est à dire répondant à la formule NO₃H.

L'éthylène-uréine (éthylène-carbamide) donne un dérivé dinitré, ainsi que la triméthylène-uréine¹⁾.

L'hydantoïne et ses dérivés méthyliques, α -lactylurée, acétonylurée et 1N méthylhydantoïne²⁾ donnent des dérivés mononitrés, ainsi que l'hydro-uracil³⁾ (β -lactylurée). Elles confirment par là en même temps la première règle, puisqu'elles ne forment pas un dérivé dinitré, car le second groupe NH est placé entre deux CO, et ne réagit pas.

L' α pipéridone et l' α méthylpyrrolidone donnèrent N₂O, donc probablement un dérivé nitré, instable dans les conditions employées; en tout cas elles réagissent. La réaction se produit aussi quand le cycle contient de l'oxygène p. e. μ cétotétrahydro-oxazol et μ céto-pentoxyzolidine⁴⁾ donnent un dérivé nitré, décomposable par ébullition avec de l'eau en fournissant CO₂ et un nitramino-alcool.

La troisième régularité semblait découler de la conduite de la pipéridine et de la pipérazine, qui ne se laissent pas nitrer directement par l'acide azotique réel quoique leurs dérivés nitrés puissent s'obtenir par des détours.

Tel était l'état de la question, lorsque DONK⁵⁾ trouva que le glycocollanhydride (glycinanhydride), qui contient deux groupes NH, tous les deux placés entre CO et CH₃, ne se laisse pas nitrer directement. Le même cas se présente pour lalaninanhydride et pour l' α amino-isobutyry-

¹⁾ Ce Rec. XXVI p. 218.

²⁾ Quant à la prétendue iso- ϵ -méthylhydantoïne, décrite par HARRIES (Liebig's Ann. 327. p. 375—7) voyez: Liebig's Ann. 361 p. 69—72, d'où suit que ce corps n'a jamais été obtenu.

³⁾ Ce Rec. XXVI p. 219—222.

TAFEL (Ber 33 p. 3385) avait communiqué que, même par une longue ébullition avec de l'acide azotique concentré, l'hydro-uracil restait inattaqué. Sans aucun doute il n'a pas employé l'acide azotique réel, qui donne très facilement un dérivé nitré, fournissant par ébullition avec de l'eau CO₂ et la β -nitraminopropionamide, preuve que le groupe NO₂ se trouve à l'azote.

⁴⁾ Ce Rec. XXI p. 49 et suiv.

⁵⁾ Ce Rec. XXVI p. 206.

anhydride¹), quoique leurs dérivés nitrés puissent s'obtenir indirectement.

Ce fait inattendu, démontrant que la seconde régularité n'était pas aussi générale qu'on l'avait cru jusque là, incitait à de plus amples recherches; il semblait en résulter que d'autres groupes, que ceux qui sont directement liés au groupe NH, peuvent jouer un rôle.

La question se posa alors: comment se conduisent les isomères du glycocollanhydride envers l'acide azotique? Or il peut y avoir onze corps cycliques ayant les mêmes groupes, en même nombre, mais combinés dans un ordre différent. Trois d'entre eux étaient mentionnés dans la littérature 1^o. le glycocollanhydride 2^o. l'hydro-uracil (déjà examiné) 3^o. l'éthylène oxamide²) qui cependant n'a jamais été obtenue à l'état pur. Ce corps était d'importance, parce qu'il contient aussi deux groupes NH placés entre CO et CH₂³). Nous n'avons pas été plus heureux que nos devanciers en préparant ce corps; il est toujours impur. Ce corps impur donne quelquefois avec l'acide azotique réel un faible dégagement de N₂O et CO₂, mais très lentement, de sorte qu'on ne saurait en tirer une conclusion.

Le 4^{ème} est un dérivé de l'urée non moins important que l'hydro-uracil, c'est l'acétone-uréine que RICHRIMER⁴) croyait avoir obtenue. Cependant selon nos expériences il n'en est rien; le corps n'a jamais été obtenu et nous n'y avons pas réussi non plus⁵).

) Ce Rec. XXVI. p. 206.

²) HOFMANN Ber. 5 p. 247. BORNWATER, Ce Rec. XXXI p. 108. Note.

³) Si l'on compare la diacétamide, qui est attaquée mais lentement par l'acide azotique réel, à la succinimide, qui ne réagit point du tout et qui en diffère par deux atomes d'hydrogène qu'elle contient en moins, ce qui produit le cycle, on pourrait incliner à croire que c'est le cycle qui entrave la réaction. Or on peut comparer la diméthyl-oxamide, qui donne si facilement un dérivé dinitré, à l'éthylèneoxamide, qui en diffère de la même façon que la diacétamide de la succinimide, il est donc possible qu'ici aussi la réaction soit entravée.

⁴) Ber. 25 p. 1568.

⁵) Ce Rec. XXVI p. 223—227. XXX p. 177.

Le 5^{ième} serait la méthylène malonamide, que nous n'avons pas réussi à obtenir avec la malonamide et la formaldéhyde, puisque c'est le groupe CH₂ de la malonamide qui entre en réaction.

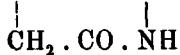
Le 6^{ième} est l'imide de l'acide iminodiacétique préparé par JONGKEES¹⁾. Ce corps donna sans trace d'oxydation, en évaporant sa solution dans l'acide azotique réel au bain-marie, ou dans le vide sur de la chaux, un dérivé nitré blanc et bien cristallisé, mais avec des propriétés inattendues²⁾.

Le 7^{ième} est CO.NH.CH₂ dont nous n'avons pas en-



tamé la préparation jusqu'ici.

Les quatre qui restent sont des dérivés de l'hydrazine dont M. FRIEDMANN³⁾ en a préparé un, à savoir celui de l'acide succinique CH₂.CO.NH qui donna lorsqu'il fut



porté dans l'acide azotique réel un dégagement immédiat et tumultueux de vapeurs rouges, indice d'une oxydation.

En 1910 ce travail a été repris avec M. DUBSKY, surtout pour établir la structure du dérivé nitré de l'iminodiacétimide. Comme il était impossible de réduire ce dérivé en une hydrazine, nous conçumes le dessein de bloquer successive-

¹⁾ Ce Rec. XXVII p. 305 (6).

²⁾ P. e. quand on le chauffa dans un tube à essai avec de l'eau en agitant, il se produisit une coloration bleue s'accentuant de plus en plus jusqu'au bleu indigo foncé; puis une substance plus foncée encore, presque noire, se sépara. Celle-ci n'était soluble que dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur bleu indigo ou pourpre violet, quand la solution a attiré de l'eau.

Le dérivé nitré ne réagit pas avec une solution de KJ et d'acide acétique, mais si l'on a ajouté d'abord un petit peu d'une faible solution de potasse ou de soude caustique, il se dissout et donne ensuite par l'addition de KJ et d'acide acétique, en premier lieu une séparation d'iode, probablement par ce qu'il s'est produit de l'acide azoteux; puis il se forme un précipité rouge cinnabre qui devient finalement plus foncé, réaction qui rappelle celle des amines secondaires et tertiaires.

³⁾ Séance de l'Ac. r. d. Sc. à Amsterdam du 26 Janv. 1907.

ment les divers atomes d'hydrogène, tant ceux liés à l'azote que ceux liés au carbone, afin de les empêcher de réagir avec l'acide azotique réel et d'arriver ainsi à connaître la place où va le groupe nitro; et de remplacer ces atomes d'hydrogène par différents groupes pour éviter une conclusion erronée, dûe à l'influence spéciale de ces groupes sur le résultat.

JONGKEES l. c. avait déjà remarqué que l'imino diacétimide, quoique amine secondaire ne possède qu'une réaction alcaline très faible, probablement parce que le groupe NH de la fonction imide, placé entre deux CO, ayant tant soit peu un caractère acide, neutralise partiellement la fonction d'amine. Il importait cependant de démontrer que l'imino diacétimide peut donner des combinaisons avec les acides forts minéraux, tels que l'acide chlorhydrique et l'acide azotique; c'est ce qui a été fait en premier lieu.

Puis un dérivé acétylique a été préparé, dont a priori on peut admettre qu'il a le groupe acétyle lié à l'azote, placé entre les deux CH₂, et il a été soumis à l'action de l'acide azotique réel. Finalement le dérivé méthylque avec CH₃ à l'azote, placé entre les deux CH₂, a été préparé et traité aussi avec l'acide azotique réel.

Ces deux composés n'ont pas donné tout d'abord des résultats conclusifs, le premier dissous à froid dans l'acide azotique réel, pour la majeure partie du moins, fut retrouvé intact; le second fut oxydé à la température ordinaire. Ces résultats ne permettaient pas une conclusion sûre en faveur de la supposition que le groupe nitro de la mononitro imino diacétimide se trouve à l'azote, qui est placé entre les deux CH₂.

Car si l'on compare l'acétyliminodiacétimide à l'acétdiméthylamide, on voit que le premier corps dérive du second par le groupement bivalent CO — NH — CO qu'il contient au lieu de deux atomes d'H. (un de chaque groupe CH₃), ce qui produit le cycle. Or l'acétdiméthyla-

mide et aussi la triméthylacétdiméthylamide et l'heptyldiméthylamide, donnent la diméthylnitramine; c. à. d. la réaction avec l'acide azotique réel se passe comme si le résidu de l'acide organique était remplacé par NO_2 . L'acetylaminodiacétimide ne s'y prête pas aussi facilement, mais enfin il a été démontré que, dans les circonstances où l'acide azotique réagit c. à. d. à chaud et en grand excès, le dérivé nitré est produit.

Le groupe acétyle peut donc être remplacé par le groupe NO_2 ; d'où on peut conclure que ces deux groupes occupent la même place, qui pour le groupe acétyle est marquée d'avance.

Notre dessein était de préparer encore d'autres dérivés méthyliques, notamment ceux où des groupes CH_3 se trouvent au carbone, afin d'examiner si dans ces cas la nitration se passe comme chez l'imino-diacétimide¹⁾ en produisant un dérivé nitré; mais il n'a pas été exécuté par le départ de M. DUBSKY pour Zürich en 1912.

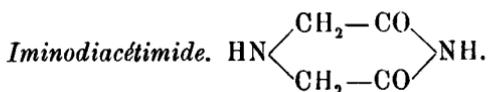
En attendant nous avons trouvé que la troisième régularité (voir ci-dessus p. 82) n'est pas non plus générale, ainsi qu'on avait pu le croire jusqu'ici. Car nous avons démontré que des amines secondaires, tant acycliques que cycliques, peuvent réagir directement à la température ordinaire ou à chaud avec l'acide azotique réel, lorsque dans leurs groupes alkyles se trouvent des groupes tels que CO ou CN, liés au carbone du groupe CH_2 placé au groupe NH. La question de savoir si la même influence se fait encore sentir, lorsque ces groupes sont plus éloignés du groupe NH, reste à résoudre.

En tout cas ce dernier résultat nous semble un appui très fort pour la supposition que le groupe nitro se trouve lié à l'azote dans la nitro-imino-diacétimide et par conséquent pour la formule que nous lui avons donnée.

¹⁾ C'est la même voie suivie jadis entr'autres pour l'hydantoïne. Ce Rec. VII, p. 238 et suiv.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A



L'imide fut préparée par sublimation de la diamide $\text{NH} (\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$ selon JONGKEES (Ce Rec. XXVII p. 287) ce qui donne toujours un mélange de la diamide et de l'imide, qu'on sépare par cristallisation dans de l'alcool méthylique.

L'imide recristallisée se présente sous forme de petites aiguilles très luisantes, incolores. JONGKEES donna pour le point de décomposition 200° — 205° . M. DUBSKY trouva pour son produit qu'il commença à se décomposer à 212° , et qu'entre 218° et 220° il se carbonise entièrement. Il put être recristallisé sans décomposition par de l'eau; même après évaporation de la solution aqueuse au bain-marie, la substance inaltérée fut récupérée.

Analyse: 0.1582 gr. donnèrent 34.8 c.c. N à $18^\circ.5$ et 757.6 m.m.

0.0968 gr. , 0.1482 gr. CO₂ et 0.0473 gr. H₂O.

Donc trouvé: C 41.78 %, H 5.42 %, N 25.26 %.

Calculé pour C₄H₆O₂N₂: C 42.10 %, H 5.26 %, N 24.56 %.

Une combinaison de l'imide avec l'acide chlorhydrique fut obtenue en dissolvant l'imide dans un peu d'eau à 80° , contenant un peu d'acide chlorhydrique; puis environ le même volume d'acide chlorhydrique concentré fut ajouté. En se refroidissant la solution déposa le chlorhydrate, qui fut dissous de nouveau dans de l'eau acidulée et précipité en remuant; après décantation, la masse fut mélangée avec de l'alcool faible, essorée à la trompe et lavée à l'alcool jusqu'à disparition de la réaction acide, puis avec de l'éther et finalement elle fut placée dans le vide pendant une heure. Abandonnée dans un dessicateur avec de la chaux et du chlorure de calcium pendant 12 heures, elle ne perdait pas en poids. Le chlorhydrate forme de beaux

cristaux luisants parfaitement blancs. La solution aqueuse a une réaction très acide sur le papier de tournesol.

Analyse: 0.1096 gr. donnèrent 0.1263 gr. CO₂ et 0.0473 gr. H₂O.

0.1087 gr. " 18.1 c.c. N à 19°.9 et 750.7 m.m.

0.1477 gr. " 0.1405 gr. d'AgCl.

Donc trouvé: C 31.42%, H 4.79%, N 18.82%, Cl 23.52%.

Calculé pour C₄H₇O₂N₂Cl: C 31.89%, H 4.65%, N 18.60%, Cl 23.58%.

A 180° le chlorhydrate commence à jaunir; à 230° il devient gris et peu à peu d'un gris bleuâtre, jusqu'à ce qu'à environ 260° il se carbonise doucement.

Combinaison de l'imide avec l'acide azotique.
 A une solution saturée de l'imide dans de l'eau froide, la quantité correspondant à une molécule d'acide azotique fut ajoutée, puis la solution fut placée dans le vide sur de la chaux et de l'acide sulfurique. Après quelque temps elle s'était prise en petits cristaux et en agrégats de cristaux. Ils furent dissous dans de l'eau de 70° et, sur la solution filtrée on versa une couche d'alcool absolu, ce qui détermina la formation de cristaux. Après quelques jours ces cristaux furent essorés à la trompe, puis lavés avec de l'alcool et de l'éther et enfin placés dans le vide sur de la chaux et de l'acide sulfurique. Les cristaux sont parfaitement blancs et ont un grand éclat vitreux. Leur solution aqueuse présente une réaction acide assez forte et donne avec l'indigo la réaction de l'acide azotique. Chauffé sur une lame de platine, le corps ne fond pas, mais se décompose et laisse un résidu très difficile à brûler. Dans un tube capillaire, la substance reste blanche jusqu'à 180°; elle devient grise à 185°, puis d'un bleu verdâtre et finalement elle se carbonise. Le point de décomposition dépend de la rapidité de la chauffe.

Analyse: 0.1438 gr. donnèrent 0.1470 gr. CO₂ et 0.0525 gr. H₂O.

0.1100 gr. " 23.5 c.c. N à 19°.9 et 745 m.m.

Donc trouvé: C 27.87%, H 4.05%, N 23.97%.

Calculé pour C₄H₇O₅N₃: C 27.11%, H 3.95%, N 23.72%.

Sans aucun doute, dans ces deux combinaisons, l'acide est attaché au groupe NH qui se trouve entre les deux CH₃.

Mononitro-iminodiacétimide. Si l'on dissout l'iminoiminodiacétimide dans 10 fois son poids d'acide azotique réel et qu'on évapore la solution dans une capsule de platine au bain-marie bouillant, l'excès de l'acide s'en va en vapeurs blanches, sans trace de vapeurs utiles, donc sans avoir produit une oxydation. Le résidu est une masse blanche bien cristallisée. Le même produit s'obtient lorsqu'on laisse s'évaporer la solution dans le vide sur de la chaux ou de la potasse caustique. 2.2 gr. de l'imide donnèrent un peu plus que 3 gr. du produit. On peut le recristalliser, p. e. par l'éther acétique, dans lequel il se dissout assez bien; il forme alors d'assez grands cristaux compacts, mais presque toujours un peu colorés. Il se dissout aussi dans l'acétone et dans l'alcool méthylique et éthylique, peu dans l'éther et le benzène. Le meilleur est de se servir de chloroforme bien sec, qui en dissout un peu à l'ébullition, qu'il dépose par le refroidissement en petites aiguilles blanches; mais il faut avoir soin que le chloroforme reste sec et ne condense pas d'eau, sinon les aiguilles se colorent en vert ou en bleu.

Analyse: 0.1052 gr. donnèrent 0.1173 gr. CO₂ et 0.0299 gr. H₂O.

0.1500 gr. , 33.8 c.c. N à 19° et 769.5 m.m.

Donc trouvé: C 30.40%, H 3.15%, N 26.23%.

Calculé pour C₄H₅O₄N₃: C 30.18%, H 3.14%, N 26.41%.

C'est donc un dérivé mononitré.

Les cristaux conservés dans des flacons bien bouchés à l'éméri, se colorent lentement en bleu ou vert d'abord; ensuite ils deviennent presque noirs. C'est peut-être par l'humidité de l'air ou par une transposition intramoléculaire, analogue à celle de l'o-nitrobenzaldéhyde.

Les cristaux ne se dissolvent pas ou peu dans l'eau. Cependant l'eau, agitée avec les cristaux, prend une réaction faiblement acide au papier de tournesol, mais ne réagit pas sur le papier de Congo. Si l'on tâche de les dissoudre en chauffant, on voit la liqueur se colorer d'abord en vert, puis en bleu indigo et déposer un précipité presque noir. Si le chauffage est effectué dans un petit ballon à dégag-

ment de gaz, on peut recueillir de l'oxyde d'azote NO; la quantité recueillie dans une expérience provisoire s'élevait à $\pm \frac{3}{4}$ d'une molécule par molécule du dérivé nitré.

Dissous dans de l'acide acétique, le dérivé nitré ne réagit pas avec l' α -naphtylamine, mais quand on ajoute un peu de limaille de zinc, une forte coloration se produit à l'instant et même il peut se séparer une matière colorante. Le dérivé nitré se conduit donc comme une nitramine.

Une solution dans l'acide acétique ne réagit pas avec l'iodure de potassium, mais quand on a dissous d'abord le dérivé nitré dans une faible lessive caustique et qu'on ajoute immédiatement de l'acide acétique et de l'iodure de potassium, il se sépare de l'iode, qui réagit ensuite en produisant un précipité rouge cinnabre qui se fonce plus tard. Réaction qui rappelle celle des amines (secondaires et tertiaires).

Avec l'eau de baryte très faible (p. e. 40 c.c. d'eau et 10 c.c. d'eau de baryte) le dérivé nitré (p. e. 0.6 gr.) donne une liqueur jaune, à laquelle il fallait ajouter encore plus d'eau de baryte (3 c.c.) pour qu'elle présentât une réaction alcaline, qui disparaissait cependant de nouveau; le liquide se colorait en vert et déposa un corps bleu foncé; filtré, il déposa un corps rouge, insoluble dans l'alcool.

La conduite du corps nitré avec les alcalis rappelle celle de la nitrohydantoïne¹⁾ et de ses dérivés; elle plaide en faveur de la supposition que le groupe NO₂ se trouve à l'azote (placé à CH₂), mais lié ici encore plus faiblement, puisqu'il se détache déjà par ébullition avec de l'eau; comme c'est aussi le cas avec les dérivés nitrés du glycineanhydride et de l'alanineanhydride.

Le corps bleu, lavé à l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il ne cédât plus rien, puis à l'alcool et à l'éther et séché à 120°—130°; contenait 26.26 % d'azote.

¹⁾ Ce Rec. XV, p. 166 et suiv.

Acétyliminodiacétimide. Ce corps fut obtenu par la sublimation dans le vide de l'acétyliminodiacétimide. JONGKEES avait constaté que cette diamide à la température de sa décomposition $\pm 203^\circ$ dégageait de l'ammoniaque et que le résidu se charbonnifie, mais il n'avait pas examiné s'il se formait l'imide.

Après avoir mélangé soigneusement 2 gr. de la diamide de l'acide acétyliminodiacétique avec 10 gr. de poudre de verre et 50 gr. de sable purifié, ce mélange fut chauffé sous une pression réduite à 15—20 m.m. à 230° pendant une demi-heure, dans l'appareil décrit par JONGKEES¹⁾; la température mesurée était celle du bain d'air, et est d'ordinaire de 20° plus élevée que celle du tube à sublimation. Au réfrigérant de ce tube adhérerait un corps jaunissant à l'air, mais qui, par cristallisation dans de l'alcool méthylique chaud, donne de magnifiques cristaux, parfaitement blancs, d'un éclat vitreux.

Le rendement n'était que très faible 0.7 gr. Il fond à 167° — 168° .

Analyse: 0.1893 gr. donnèrent 0.3194 gr. CO₂ et 0.0848 gr. H₂O.
0.1302 gr. 20.8 c.c. N à 20.5° et 761.6 m.m.

Donc trouvé: C 46.04 %, H 4.97 %, N 18.27 %.

Calculé pour C₆H₉O₃N₂: C 46.15 %, H 5.12 %, N 17.94 %.

L'acétyliminodiacétimide est insoluble dans le benzène, l'essence de pétrole et l'éther acétique. Chauffée avec une lessive de potasse, elle dégage immédiatement de l'ammoniaque.

Le même produit a été obtenu en bon rendement par l'acétylation directe de l'iminoacétimide. On chauffe l'imide avec un excès d'anhydride acétique, p. e. 5 fois son poids, jusqu'à l'ébullition, qu'on maintient pendant quelques minutes. Par le refroidissement de la solution, de beaux cristaux blancs se déposent qui, recristallisés dans de l'alcool méthylique, fondent à 167° — 168° ; pt. de f. qui ne change pas par addition de l'acétylimide obtenue par sublimation.

¹⁾ Thèse pour le doctorat en chimie. Janvier 1908. Leyde, C. Kooyker

Nous faisons remarquer que l'imino diacétamide fond à 143° et commence à dégager de l'ammoniaque, si l'on maintient ou élève la température; tandis que son dérivé acétylique, commençant aussi à dégager de l'ammoniaque dès 150°, ne fond qu'à 203°, sous décomposition totale.

L'imino diacétimide se décompose à 203°; tandis que son dérivé acétylique fond déjà à 167°—168°.

Il s'ensuit que pour préparer l'imide les conditions de température et de durée de chauffe sont tout autres que pour l'acétylimide.

Dans la supposition que le dérivé acétylé et le dérivé nitré sont des composés correspondants, il intéressait de soumettre le dérivé acétylé à l'action de l'acide azotique réel. Il se dissout dans l'acide avec une faible élévation de la température, mais sans aucun dégagement de gaz. La solution dans le vide sur de la chaux se prit en cristaux faiblement colorés en jaune verdâtre. Il furent dissous dans un peu d'eau, puis précipités par addition d'alcool et d'éther. Le pt. de fus. de ces cristaux était de 162° et, après une recristallisation dans l'alcool méthylique, de 165°. Ils contenaient 18.39% d'azote, car 0,1140 gr. donnèrent 18.3 c.c. N à 21° et 768 m.m.; ce qui correspond au dérivé acétylé inattaqué, qui en a 17.93%. De 2.2 gr. de l'acétylimide employée, 1.5 gr. furent retrouvés. Les eaux-mères donnèrent encore des cristaux par évaporation au bain-marie, mais ceux-ci étaient colorés en vert d'olive sale. Il est donc possible qu'une très petite partie a été transformée en dérivé nitré.

Un résultat analogue fut obtenu, lorsque la solution dans l'acide azotique réel fut bouillie pendant 10 minutes ou évaporée jusqu'à un petit volume au bain de vapeur, puis placée dans le vide sur de la chaux. Le résidu était une masse amorphe jaunâtre enflée, hygroscopique qui, bouillie avec de l'éther acétique, se dissolvait lentement et difficilement. La solution en se refroidissant déposa des cristaux faiblement verdâtres, qui furent recristallisés deux ou trois fois

par l'alcool méthylique, qui la première fois se colora fortement en violet brun. Enfin les cristaux devenus incolores présentaient le pt. de fusion de 166° de l'acétyliminodiacétimide. En les mélangeant avec cette imide le pt. de fusion resta le même¹⁾. Une partie non attaquée fut ainsi retrouvée. L'acide nitro-iminodiacétique, qui aurait pu se former aussi, n'a pas été trouvé.

Dans ces deux expériences des indices sûrs de la formation de la nitro-iminodiacétimide sont fournis par la forte coloration, brune-violette, que produisit l'acétyliminodiacétimide aussi long temps qu'elle était impure, ainsi que toutes les eaux-mères, sur le papier et sur la peau; colorations qui ne se laissent pas enlever et qui sont produites aussi par chauffage avec de l'eau.

Dans une troisième expérience l'acétyliminodiacétimide fut dissoute dans 20 fois son poids d'acide azotique réel, lequel fut évaporé au bain de vapeur jusqu'à un très petit volume, puis placé dans le vide sur de la chaux; cette expérience fournit une masse presqu'entièrement cristallisée, mais contaminée par un corps amorphe jaunâtre qui la rendait gluante. Elle se dissolvait très facilement dans l'éther acétique froid, qui par évaporation spontanée fournit des cristaux. Ces cristaux recristallisés dans du chloro forme étaient absolument blancs et présentaient toutes les propriétés de la nitro-iminodiacétimide, p. e. la réaction des nitramines avec l' α naphtylamine et le zinc en solution acétique. En les chauffant, ils déflagrent après fusion sous décomposition; chauffés avec de l'eau, ils produisent la coloration décrite.

Pour arriver au dérivé méthylique $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO})_2\text{NH}$ nous sommes partis d'abord du nitrile de l'acide méthyliminodiacétique, que nous avons préparé d'après ESCHWEILER²⁾,

¹⁾ La différence de deux degrés dans le pt. de f. de l'acétyliminodiacétimide doit être attribuée à une autre méthode de déterminer ce point ou à l'emploi d'un autre thermomètre 167°—168° fut trouvé en 1911, 166° en 1916.

²⁾ LIEBIG's Annal. 278, 229 et 279, 39.

en faisant réagir la méthylamine avec la méthylène cyanhydrine (obtenue par le formaldéhyde et l'acide cyanhydrique) Le nitrile fut transformé en acide au moyen d'hydrate de baryte; avec l'acide l'éther diméthylique fut préparé et celui-ci fut transformé en diamide.

Nous avons aussi tâché de méthyler l'éther-sel diméthyle de l'acide iminodiacétique par de l'iodure de méthyle, ce qui n'a pas réussi; puis par le sulfate de méthyle, ce qui a bien réussi.

L'iminodiacétate méthylique se combine directement à l'iodure de méthyle en produisant une masse cristallisée, qui est un mélange difficile à séparer et dont seulement la combinaison avec l'acide iodhydrique a pu être isolée à l'état pur. Elle forme la troisième partie environ du mélange et est moins soluble dans l'alcool méthylique froid que le reste.

Combinaison de l'iminodiacétate diméthyle avec l'acide iodhydrique. Ce corps, qui pour la première fois a aussi été préparé en ajoutant de l'acide iodhydrique à une solution de l'éther diméthyle dans deux fois son poids d'alcool méthylique absolu froid, fut séparé à la trompe et lavé avec un peu d'alcool méthylique absolu; puis il fut recristallisé par dissolution dans de l'alcool méthylique froid et addition d'un peu d'éther. De belles plaques incolores hexagones furent ainsi obtenues.

Une solution aqueuse de cet iodhydrate présente une réaction acide au papier de tournesol. Chauffé à 170°—180° il se décompose tumultueusement à 185°.

Analyse:	0.1457 gr.	donnèrent	0.1352 gr. CO ₂	et 0.0530 gr. H ₂ O.
	0.1903 gr.	,	0.1775 gr. CO ₂	et 0.0720 gr. H ₂ O.
	0.2792 gr.	,	12.5 c.c. N à 20°.5	et 757.4 m.m.
	0.1381 gr.	,	0.1113 gr. AgJ.	
	0.1255 gr.	,	0.1021 gr. AgJ.	
	0.1272 gr.	,	0.1046 gr. AgJ.	

Donc trouvé: C 25.0 et 25.43%, H 4.04 et 4.20%, I 43.55, 43.96 et 44.44%.

Calculé pour C₆H₁₂O₄NJ: C 24.91%, H 4.15%, N 4.84%, I 43.94%.

0.1497 gr. furent dissous dans de l'eau chaude et titrés avec une lessive de potasse, contenant 2,9377 gr. p. l.; l'indicateur était la phénolphthaléine; 9.3 c.c. de cette lessive étaient nécessaires pour arriver à une coloration rose permanente; puis la solution fut chauffée à l'ébullition pendant quelques minutes; la coloration disparaît et 10.5 c.c. de lessive sont nécessaires pour la faire réapparaître; pour une molécule d'acide, la théorie exige 9.87 c.c.; pour deux 19.74 c.c.; 0.1054 gr. traités de la même façon neutralisaient 7 c.c., puis après ébullition 7.1 c.c.; la théorie pour une molécule d'acide est de 6.95 c.c. et pour deux 13.9; dans les deux expériences il s'est donc formé, par l'ébullition et la saponification, l'acide qui dans ces circonstances ne donne qu'un sel monopotassique.

Le méthyliminodiacétate diméthylique fut obtenu, mais pas en bon rendement, en traitant l'imminodiacétate diméthylique avec du sulfate de méthyle. Il distillait sous une pression de 13 m.m. de 114°,5—115°,5. Il a été préparé aussi avec l'acide méthyliminodiacétique et l'alcool méthylique au moyen de gaz chlorhydrique. Il passait sous 33—34 m.m. de 126°—128°,5 (G. STADNIKOW J. Russe, 41 p. 909 donne 123°—124° sous 22 m.m.)

La méthyliminodiacétidiamide $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_3)_2$ fut préparée en mêlant le méthyliminodiacétate diméthylique avec un grand excès d'alcool méthylique saturé d'ammoniaque à 0° sous refroidissement. Après 12 heures des cristaux brillants se sont déposés; on en obtient encore en laissant la solution s'évaporer. On peut dissoudre les cristaux dans de l'alcool méthylique auquel on ajoute de l'éther et bientôt de beaux cristaux épais se forment; on peut aussi les recristalliser dans l'alcool méthylique bouillant. Ils sont à peine solubles dans l'éther acétique froid, l'acétone, l'éther, l'essence de pétrole, le chloroforme et le benzène; aisément solubles dans l'alcool éthylique absolu, l'alcool méthylique et l'eau froide. La solution aqueuse présente une réaction faiblement alcaline. Chauffés, ils se ramollissent à 160° et fondent à 162°—163°. Plus tard le pt. de f. fut trouvé à 168°—169°.

Analyse: 0.0949 gr. donnèrent 0.1436 gr. CO₂ et 0.0654 gr. H₂O.
 0.0983 gr. , 24.7 c.c. N à 17° et 755.5 m.m.
 Donc trouvé: C 41.26%, H 7.65%, N 28.89%/
 Calculé pour C₅H₁₁O₂N₃: C 41.37%, H 7.58%, N 28.96%.

Combinaison de la diamide avec l'acide chlorhydrique. Elle fut obtenue en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique par une solution bien refroidie de la diamide dans l'alcool méthylique. La combinaison se sépare, on filtre et on séche le précipité cristallin dans le vide sur de la chaux. On peut le dissoudre dans l'eau et le précipiter par de l'alcool et de l'éther en fines aiguilles incolores.

Chaussée à 170°, elle commence à se ramollir et se décompose en fondant à 190°—200°.

L'acide chlorhydrique fut titré avec une lessive de soude caustique (contenant 1.841 gr. p. l.), la phénolphthaléine comme indicateur; 13.3 c.c. furent nécessaires pour 0.1106 gr., la théorie pour une molécule exige 13.4 c.c.

Combinaison de la diamide avec l'acide azotique. La diamide est dissoute dans la quantité requise d'acide azotique ordinaire et à la solution on ajoute prudemment de l'alcool absolu, ensuite de l'éther; de fines aiguilles se déposent qui sont lavées à l'alcool et à l'éther, puis séchées dans le vide sur de l'acide sulfurique et de la chaux. Elles se décomposent à 178°—180° en brunissant.

0.1368 gr. neutralisent 14.3 c.c. de la lessive de soude, ce que la théorie exige pour une molécule d'acide azotique. Dans ce cas comme dans le précédent, le méthylorange ne peut pas être employé comme indicateur; il faut la phénolphthaléine.

Méthyliminodiacétimide. CH₃N(CH₃.CO)₂NH. La diamide mélangée avec du sable et chauffée à 195°—200° sous 23 m.m. dans l'appareil de JONGKEES, se sublima sans décomposition.

Chaussée dans un petit ballon au bain de vaseline à 200° sous 20—25 m.m. pendant une heure, en faisant traverser

l'appareil par un faible courant de gaz acide carbonique, elle dégagea de l'ammoniaque, en fondant et s'enflant; à la paroi du ballon se fixe un sublimé, aisément soluble dans l'éther acétique et fondant à 105°.

Chauffée rapidement à 200°—220° sous 17—18 m.m. dans l'appareil de KEMPF (Ber. 39. 3722) la sublimation d'un gramme est terminée en 10 minutes. A 166° on voit la substance se fondre et s'enfler rapidement à 200° sous dégagement d'ammoniaque. Il reste un minime résidu un peu carbonisé. Le sublimé pèse 0.8 gr. Le sublimé fut dissous dans de l'éther acétique bouillant, qui laisse non dissous une trace de diamide et donne, après évaporation, l'imide en cristaux jaunâtres. Elle fut recristallisée par l'acétone bouillante, additionnée d'un peu de charbon animal; les cristaux étaient encore faiblement jaunâtres. En les recristallisant dans un peu d'alcool méthylique bouillant, de beaux cristaux blancs et brillants furent déposés par le refroidissement; ceux-ci furent lavés avec un peu d'éther, puis séchés dans le vide sur l'acide sulfurique.

Chauffés, ces cristaux commencent à se ramollir à 100° et fondent à 105°—106° en un liquide incolore et limpide qui, par le refroidissement, cristallise de nouveau et présente alors le pt de f. de 106°.

Analyse: 0.1252 gr. donnèrent 0.2163 gr. CO₂ et 0.0725 gr. H₂O.

0.1235 gr. , 23.8 c.c. N à 18°.5 et 769.1 m.m.

Donc trouvé: C 47.11%, H 6.43%, N 22.47%.

Calculé pour C₅H₈O₂N₂: C 46.87%, H 6.25%, N 21.87%.

Combinaison de l'imide avec l'acide chlorhydrique. En ajoutant un peu d'acide chlorhydrique concentré à une solution de l'imide dans l'alcool méthylique, on obtient de belles aiguilles, qui après filtration et lavage à l'alcool et à l'éther, furent placées dans le vide sur l'acide sulfurique et la chaux. Ces aiguilles chauffées dans un tube capillaire à 235° restent blanches, à 237° elles se colorent en gris: à 240—245° en bleu foncé, puis elles se car-

bonisent. Chauffées sur une lame de platine, elles se subliment sans carbonisation.

Analyse: 0.1039 gr. donnèrent 0.0909 gr. AgCl.

Donc trouvé: Cl 21.64%.

Calculé pour $C_5H_9O_2N_2Cl$: Cl 21.88%.

0.1146 gr. neutralisent 14.9 c.c. de lessive (1.841 gr. NaOH p.l.) avec du méthylorange comme indicateur. La théorie exige pour une molécule d'acide chlorhydrique 15.15 c.c.

Combinaison de l'imide avec l'acide azotique
Elle fut obtenue en ajoutant goutte à goutte de l'acide azotique à une solution de l'imide dans l'alcool méthylique.

On filtre, on lave à l'alcool et à l'éther, puis on sèche dans le vide sur de l'acide sulfurique et de la chaux. Elle forme alors des aiguilles blanches très fines.

En les chauffant dans un tube capillaire, on observe à 130° une coloration grise, qui devient brune à 140°, plus tard noire, et à environ 160° une décomposition; mais quelquefois, cela dépend de la rapidité de la chauffe, on observe une décomposition partielle instantanée à 130°—131°.

Analyse: 0.1198 gr. donnèrent 23 c.c. N à 18° et 756.4 m.m.

Donc trouvé: N 22.06%.

Calculé pour $C_5H_9O_3O_3$: N 21.98%.

0.1098 gr. neutralisent 12.3 c.c. de lessive (1.841 gr. NaOH p.l.) indicateur le méthyl-orange. La théorie pour une molécule d'acide azotique exige 12.5 c.c.

La combinaison de la méthylimino diacétimide avec l'acide azotique fut ajoutée à 15 fois son poids d'acide azotique réel. Elle se dissout sans dégagement de gaz. La solution s'échauffe un petit peu et prend une teinte jaunâtre. En la plaçant dans le vide sur de la chaux et de l'acide sulfurique, on observa un fort dégagement de vapeurs rutilantes et on obtint un résidu jaune, enflé comme une éponge. Ce résidu dégage des gaz par l'addition d'eau ou d'alcool

méthylique. Il ne se dissout pas ou peu dans l'éther, le chloroforme, l'essence de pétrole, le benzène et l'éther acétique. On n'en a pu retirer aucune substance analysable.

B.

Combinaison de l'acide imino diacétique avec l'acide azotique. Ce corps avait été préparé par W. HEINTZ (Ann. d. Chem. u. Pharm. 136, p. 218) et il y avait dosé l'azote. Nous n'avons à ajouter que l'effet produit par la chaleur. En la chauffant dans un tube capillaire, on observe un ramollissement au dessus de 80° — 100° , puis une fusion entre 130° et 135° ; à 145° le liquide commence à mousser; à 150° il devient limpide; au dessus de 160° il brunit en s'enflant.

Cette combinaison est insoluble dans l'éther, le benzène et l'éther acétique.

L'acide azotique a été dosé par titrage avec une lessive de potasse caustique (contenant 2.9377 gr. p. l.); indicateur méthylorange; 0.1517 gr. neutralisaient 28.3 c.c., tandis que la théorie pour une molécule d'acide azotique et la formation du sel monopotassique de l'acide iminodiacétique exige 29.5 c.c.

Acide nitro-iminodiacétique. $\text{NO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$.

Si l'on dissout l'acide iminodiacétique dans 15 fois son poids d'acide azotique réel, la solution donne dans le vide sur de la chaux le nitrate décrit, très soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'éther, le benzène et l'éther acétique; la solution aqueuse décolore l'indigo après addition d'acide sulfurique, et neutralise exactement la quantité de soude caustique requise pour une molécule d'acide azotique et la formation du sel monopotassique.

En chauffant le produit dans un tube capillaire, on observe les mêmes phénomènes décrits ci-dessus pour le nitrate.

Si l'on chauffe la solution de l'acide iminodiacétique dans

l'acide azotique réel jusqu'à l'ébullition pendant quelques minutes et qu'on la laisse ensuite dans le vide sur de la chaux jusqu'à ce que l'odeur de l'acide azotique ait disparu, on obtient de beaux prismes blancs.

Ce produit est insoluble dans le chloroforme et le benzène, soluble dans l'acétone, l'éther acétique, l'alcool méthylique et éthylique et dans l'eau froide.

Recristallisé par l'éther acétique, on obtient des cristaux parfaitement blancs; chauffé sur une lame de platine, ce composé fond, puis fait explosion en laissant un charbon très difficile à brûler. Dans un tube capillaire, on observe un ramollissement lent au dessus de 135°; puis à 148° – 151° il fond et mousse; à 155° il présente un liquide limpide qui, par le refroidissement, se fige en une masse blanche, laquelle chauffée de nouveau commence à mousser à 148° et donne un liquide limpide à 153° qui, par le refroidissement, se fige de nouveau en une masse blanche.

Analyse: 0.1434 gr. donnèrent 0.1441 gr. CO₂ et 0.0427 gr. H₂O.

0.1272 gr. , 17.5 c.c. N à 19° et 769.4 m.m.

Donc trouvé: C 27.40%, H 3.30%, N 16.01%.

Calculé pour C₄H₆O₆N₂: C 26.96%, H 3.37%, N 15.73%.

L'acide nitro-iminodiacétique, cristallisé dans l'alcool méthylique, se présente sous forme de très beaux cristaux groupés en plumes. On peut le cristalliser aussi très bien par l'eau froide, ce qui donne de larges aiguilles groupées en éventail.

La solution aqueuse a une réaction très acide au papier de tournesol, faible au papier de Congo. Elle ne décolore pas l'indigo après addition d'acide sulfurique. Dissous dans l'acide acétique, l'acide donne avec l'-naphtylamine et la limaille de zinc une coloration violette intense comme le font les nitramines. La réaction de LIEBERMANN produisit une coloration verte.

Sel de potassium neutre (dipotassique). Il fut préparé par l'addition de 2 moléc. de KHCO₃, à une molé-

cule de l'acide dissous dans l'eau. Après le dégagement de l'acide carbonique, on laissa la solution s'évaporer à l'air, ce qui fournit une masse cristallisée, qui fut filtrée à la trompe. L'eau mère sépara, après addition d'alcool, un sirop qui se prit bientôt en cristaux.

Le sel obtenu fut dissous dans de l'eau, puis on le couvrit d'une couche d'alcool.

Bientôt de magnifiques plaques minces se déposèrent au fond, mais la majeure quantité s'était élevée contre la paroi du vase et ne présentait que des cristaux mal formés. Ils furent placés quelque temps dans le vide sur l'acide sulfurique.

Chauffé sur une lame de platine, ce sel fait une explosion douce. Dans un tube capillaire, on observe à 195° une décomposition avec dégagement de gaz et coloration passagère en brun.

La solution aqueuse est neutre au tournesol.

Analyse: 0.1247 gr. donnèrent 0.0832 gr. K₂SO₄.

Donc trouvé: K 29.90%.

Calculé pour C₄H₄O₆N₂K₂: K 30.70%.

Il est probable que l'échantillon examiné n'était pas complètement sec, car 0.3434 gr. chauffés à 100—110° pendant 2 heures perdirent 0.0028 gr. en poids, mais en jaunissant. Les plus belles plaques incolores et limpides furent choisies pour un second dosage.

Analyse: 0.1592 gr. donnèrent 0.1014 gr. K₂SO₄.

Donc trouvé: K 28.55%.

Calculé pour C₄H₄O₆N₂K₂ + H₂O: K 28.67%.

Sel de potassium acide (monopotassique). En ajoutant une solution de potasse caustique à une solution de l'acide, toutes les deux dans de l'alcool méthylique, un sel potassique se précipite immédiatement, et même si l'on prend un excès de potasse, c'est le sel acide qui se précipite à cause de sa difficile solubilité. Ce sel, séparé par filtration et lavé à l'alcool méthylique, fut recristallisé

dans de l'eau et obtenu en de beaux prismes limpides et luisants.

Analyse: 0.1370 gr. donnèrent 15 c.c. N à 18° et 761.2 m.m.

0.1076 gr. , 0.0439 gr. K₂SO₄.

Donc trouvé N 12.66 %, K 18.28 %.

Calculé pour C₄H₅O₆N₂K : N 12.96 %, K 18.05 %.

La solution aqueuse est acide au papier de tournesol; le papier de Congo ne change pas de couleur.

Ether-sel diméthylique de l'acide iminodiacétique. Combinaison avec l'acide azotique. A une solution bien refroidie de l'éther-sel dans l'alcool ab solu, de l'acide azotique ordinaire fut ajouté lentement. La combinaison se sépara immédiatement comme une poudre blanche, qui après filtration à la trompe, fut lavée à l'alcool et à l'éther. 5 gr. de l'éther-sel ont donné 6,4 gr. de la combinaison. Si on la dissout à froid dans de l'acide azotique ordinaire et qu'on y ajoute avec prudence de l'alcool absolu, on obtient de belles et fines aiguilles d'un éclat soyeux. Elles sont solubles dans l'alcool absolu bouillant et se déposent de nouveau par le refroidissement. Elles sont très peu solubles dans l'éther acétique.

Le point de fusion fut trouvé à 198°—199°; si l'on refroidit immédiatement la combinaison fondue elle cristallise de nouveau, sinon un faible dégagement de gaz se produit. La solution aqueuse, qui a une forte réaction acide au papier de tournesol, décolore immédiatement l'indigo après addition d'acide sulfurique.

Analyse: 0.1241 gr. donnèrent 14.1 c.c. N à 19° et 747 m.m.

Donc trouvé: N 12.82 %.

Calculé pour C₆H₁₂O₇N₂: N 12.5 %.

0.2064 gr. titrés avec de la potasse caustique (2.9377 gr. p.l.) neutralisèrent 17.6 c.c. tandis que la théorie exige 17.56 c.c.

Ether-sel diméthylique de l'acide nitro-imino-diacétique. Le nitrate décrit ci-dessus fut dissous dans

10 fois son poids d'acide azotique réel et la solution évaporée dans le vide sur de la chaux et de l'acide sulfurique. Le produit obtenu avait le même poids que le nitrate. Recristallisé par l'alcool absolu bouillant, il formait de grandes aiguilles luisantes, fondant à 197°. Leur solution aqueuse décolorait immédiatement l'indigo après addition d'acide sulfurique.

Dosage d'azote: 0.1136 gr. donnèrent 12.9 c.c. N à 19°.5 et 747.6 m.m.

Donc trouvé: 12.8% N.

Calculé: 12.5%.

L'acide azotique réel n'altère donc pas le nitrate à froid.

Si, au contraire, on chauffe la solution dans l'acide azotique réel à l'ébullition pendant 10 minutes et qu'on l'évapore ensuite dans le vide, on obtient un résidu qui pèse moins; p. e. 3 gr. de nitrate donnent 2.7 gr. de produit.

Ce produit est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'éther acétique et l'alcool froid, très peu soluble dans l'éther. Il fut recristallisé par l'éther acétique, qui le fournit sous forme de fines écailles d'un éclat soyeux.

Chauffé dans un tube capillaire, on observe un ramollissement à 57°, puis une fusion lente entre 61° et 63°; par refroidissement, il cristallise et montre alors un point de fusion exact à 63°.5.

Analyse: 0.1109 gr. donnèrent 0.1415 gr. CO₂ et 0.0509 gr. H₂O.

0.1166 gr. , 13.9 c.c. N à 18° et 769.6 m.m.

Donc trouvé: C 34.79%, H 5.09%, N 13.94%.

Calculé pour C₆H₁₀O₆N₂: C 34.95%, H 4.84%, N 13.59%.

Si, pour abréger la durée de la préparation, on verse la solution dans l'acide azotique réel bouillant, après l'avoir refroidie, dans de l'eau glacée, des écailles blanches et luisantes du dérivé nitré se séparent. On peut filtrer à la trompe et, si l'on abandonne l'eau mère à une évaporation dans le vide à la température ordinaire, on obtient de belles aiguilles de l'acide nitro-iminodiacétique, se conduisant comme cet acide, quand on les chauffe dans un tube capillaire.

L'éther-sel diméthylique ne décolore pas l'indigo. Il montre

la réaction avec l'acide acétique, l' α naphtylamine et le zinc comme les nitramines. La réaction de LIEBERMANN ne fournit qu'une faible coloration jaune verdâtre.

Diamide de l'acide iminodiacétique Combinaison avec l'acide azotique. A la diamide dissoute dans un peu d'eau, de l'acide azotique ordinaire fut ajouté, puis un volume double d'alcool absolu. De belles feuilles luisantes se déposèrent qui, lavées à l'alcool et à l'éther et séchées, se fondaient à 206° sous décomposition.

Analyse 0.1127 gr. donnèrent 28 c.c. N à 18° et 765.9 m.m.

0.1445 , , , 37.7 c.c. N à 18° et 767.2 m.m.

Donc trouvé: N 28.92 % et 28.81 %.

Calculé pour $C_4H_{10}O_4N_4$: N 28.86 %.

0.2696 gr. titrèrent avec de la potasse caustique (2.9377 gr. pl.) neutralisèrent 26.6 c.c.; tandis que la théorie pour une molécule d'acide azotique exige 26.42 c.c.

Ni ro-iminodiacétamide. $NO_2 \cdot N(CH_2CONH_2)_2$.

Dans le petit appareil décrit jadis¹⁾ 0.0537 gr. de la combinaison de l'iminoacétamide avec l'acide azotique furent soumis à l'action de l'acide azotique réel. Déjà après une heure 5 c.c. de gaz incolore étaient recueillis sur le mercure. Après 24 heures \pm 16 c.c. s'étaient dégagés, qui furent aisément reconnus être du protoxyde d'azote N_2O . L'amide est donc décomposée par l'acide azotique réel comme toutes les amides, mais lentement.

Une solution de 2 gr. du nitrate dans 10 c.c. d'acide azotique réel fut placée dans le vide sur de la chaux et de l'acide sulfurique. Le sirop restant fut trituré avec de l'alcool absolu et se figea. Le produit fut dissous dans de l'acide azotique ordinaire à froid et précipité par l'alcool absolu, puis séparé à la trompe, lavé à l'alcool et à l'éther et finalement séché dans le vide. Il se présentait sous forme de petites plaques ou écailles incolores et luisantes. La

¹⁾ Ce Rec. T. II. p.

solution aqueuse a une réaction acide assez forte, mais ne décolore pas l'indigo. Chauffée à 190° elle brunit; à 218° elle noircit et se décompose en s'enflant.

Analyse 0.113 gr. donnèrent 0.1095 gr. CO₂ et 0.499 gr. H₂O.

0.1035 , , 28.5 c.c. N à 19°.5 et 756 m.m.

0.0876 , , 24.6 c.c. N à 19°.5 et 748.5 m.m.

Donc trouvé: C 26.42 %, H 4.90 %, N 31.40 %, et 31.7 %.

Calculé pour C₄H₆O₄N₄: C 27.27 %, H 4.54 %, N 31.81 %.

De l'analyse on peut déduire que c'est le dérivé nitré mais pas à l'état pur.

Si l'on chauffe pendant quelques minutes la solution de l'amide dans l'acide azotique réel, on n'obtient que l'acide nitro-iminodiacétique.

Dinitrile de l'acide iminodiacétique. Combinaison avec l'acide azotique. Pour obtenir cette combinaison le nitrile fut dissous dans l'acide azotique ordinaire; aucun dégagement de chaleur ne fut constaté. Une couche d'alcool absolu versée sur la solution produisit la séparation de magnifiques, longues et fines aiguilles luisantes. Elles furent séparées à la trompe, puis lavées à l'alcool et à l'éther et enfin séchées dans le vide. Le point de fusion sous décomposition se trouva à 130°—140°.

Analyse: 0.1095 gr. donnèrent 0.1232 gr. CO₂ et 0.0391 gr. H₂O.

0.1180 , , 36.5 c.c. N à 21° et 761.2 m.m.

Donc trouvé: C 30.68 %, H 3.96 %, N 35.27 %.

Calculé pour C₄H₆O₃N₄: C 30.87 %, H 3.79 %, N 35.44 %.

0.2020 gr. furent titrés avec une lessive potassique (de 2.9376 gr p.l.) indicateur le tournesol. Ils neutralisèrent 24.5 c.c., tandis que la théorie exige 24.37 c.c.

La solution aqueuse a une réaction acide au papier de tournesol et décolore l'indigo après addition d'acide sulfurique.

La combinaison est très soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool chaud, l'alcool méthylique et l'acétone; difficilement soluble dans l'alcool froid, l'éther, l'acétate éthylique et le benzène.

Nitro-iminodiacétionitrile. $\text{NO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CN})_2$.

Le nitrate de l'imino diacétionitrile se dissout, sous faible dégagement de chaleur, dans l'acide azotique réel. La solution dans 15 f. son poids fut placée dans le vide sur de la chaux et de l'acide sulfurique. Il reste un sirop épais qui, trituré avec de l'alcool absolu, se solidifia; la bouillie fut filtrée à la trompe et les cristaux furent lavés à l'alcool et à l'éther. Le produit est difficilement soluble dans le benzène, l'éther, l'alcool absolu et l'éther acétique; très peu soluble dans l'eau et le chlorotorme; insoluble dans l'essence de pétrole. Il fut recristallisé dans le benzène anhydre et donna de magnifiques aiguilles d'un blanc éclatant. Le point de fusion se trouve à $100^\circ - 101^\circ$, mais déjà à 98° la substance se ramollit. Elle se fige de nouveau par le refroidissement et fond alors à $104^\circ - 105^\circ$, mais on observe toujours une faible décomposition.

Analyse 0.1242 gr. donnèrent 0.1574 gr. CO_2 et 0.0314 gr. H_2O .

0.1019 gr. , 35.7 c.c. N à 20° et 769.5 m.m.

Donc trouvé: C 34.56 %, H 2.80 %, N 40.59 %

Calcule pour $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$: C 34.28 %, H 2.85 %, N 40 %.

Le dérivé nitré donne la réaction des nitramines avec l' α -naphtylamine acétique et le zinc. Il ne donna pas la réaction de LIEBERMANN. Il semble se décomposer par ébullition avec de l'eau ou de l'alcool.

Une solution dans l'alcool méthylique diluée d'eau donne, après l'évaporation spontanée de l'alcool, de très beaux cristaux du dérivé nitré.

Conclusion.

Ainsi que nous l'avons déjà dit et montré par un aperçu historique dans l'introduction de ce mémoire, ce travail se rattache à ceux poursuivis depuis 1883. Il concerne plus spécialement la partie de ces recherches, qui traite de la réaction entre l'acide azotique réel et les composés de l'hydro-

gène, ayant cet hydrogène lié à l'azote dans des combinaisons non aromatiques, et des régularités observées dans cette réaction. Une déviation de l'une de ces régularités observée chez le glycocollanhydride et quelques-uns de ses dérivés, avait amené la préparation de l'imide de l'acide iminodiacétique et l'étude de son action avec l'acide azotique réel. Le produit de cette action, un dérivé nitré, avait montré des propriétés curieuses ¹⁾, et exigeait que sa structure, c'est à dire la place qu'occupe le groupe nitro dans sa molécule, fut établie indubitablement.

C'était donc là le but principal de ce travail. Ce but a été atteint partiellement de la manière que nous nous étions proposée, (voyez l'introduction) et en outre dans le cours de ces recherches nous avons trouvé encore d'autres preuves pour la structure, de sorte que nous n'hésitons pas à donner la formule. Celle-ci sera cependant mieux établie encore, lorsque l'imide de l'acide iminodi-isobutyrique aura été préparée, et soumise à l'action de l'acide azotique réel et qu'elle aura donné ²⁾ un dérivé nitré, qui différera du dérive nitré examiné en ce qu'il sera plus stable et non pas apte à produire aussi facilement que celui-ci de l'acide azoteux.

Cette production très facile d'acide azoteux par l'iminodiacétimide rappelle la conduite surtout du dinitroglycinanhydride et du dinitro-alanine-anhydride, qui eux aussi sont décomposés par ébullition avec de l'eau, sous formation d'acide azoteux; tandis que le dinitro- α -amino-isobutyranhydride peut être bouilli avec de l'eau pendant une demi-heure sans altération ³⁾.

Du reste on sait que toutes les nitramines neutres (secondaires), c'est à dire qui ont deux groupes alkyle, et la nitro-iminodiacétimide en est une, sont décomposées par

¹⁾ E. a. la formation d'un corps bleu indigo par ébullition avec de l'eau.

²⁾ Aidée ou non par la chaleur ou par l'anhydride acétique.

³⁾ Ce Rec. XXVII, p. 192 et suiv.

ébullition avec une lessive caustique sous formation d'acide azoteux¹⁾). Seulement il y a déjà une grande différence entre les différentes nitramines quant à la facilité avec laquelle elles produisent l'acide nitreux, et il doit y en avoir qui n'en produisent pas du tout, comme p. e. la ditertiair butyl-nitramine; mais elle n'a pas encore pu être préparée.

Cependant la facile décomposition de la nitro-iminodiacétimide, avec production d'acide nitreux, quoiqu'en harmonie avec la conception de sa structure comme nitramine, n'en est pas une preuve décisive. Une meilleure preuve est la réaction des nitramines avec l' α -naphtylamine et le zinc en solution acétique.

L'attaque par l'acide azotique réel du dérivé acétylique, qui a sans aucun doute le groupe acétyle à l'azote de la fonction imine et qui produit, quoique difficilement, le dérivé nitré est une preuve aussi; la difficulté de la réaction est causée peut être par le cycle. Il serait bon d'examiner sous ce rapport encore d'autres dérivés acétyliques, tels que ceux du glycinanhydride et de lalanine-anhydride p. e.

La conduite de la méthyliminodiacétimide n'a produit aucune lumière jusqu' ici.

La nitration directe de l'acide iminodiacétique et de ses dérivés nous a fortifié dans notre opinion sur la nitration de l'imino-diacétimide. Car ces composés contiennent tous le même groupe $\text{HN} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{CO})_2$ qu'elle et se laissent nitrer plus ou moins facilement. On voit par là et aussi par la façon analogue dont se comporte le nitrile de l'acide iminodiacétique $\text{HN} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{CN})_2$ que c'est l'influence des groupes CO et CN (deux groupes dits négatifs) qui se fait sentir ici, indifféremment que l'on ait affaire à un corps cyclique ou acyclique. Ce résultat principal de nos recherches, consistant à pouvoir nitrer directement une amine aliphatique secondaire lorsque dans ses groupes alkyles se trouvent

¹⁾ Ce Rec. XIV. p. 48 VAN ERP p. 327, voir aussi p. 235 etc.

des groupes négatifs d'un certain degré de négativité, qui confèrent à ces groupes en entier le même caractère, harmonise avec ce qui a été trouvé jadis sur la nitration en général.

P. e. la nitration directe d'amines secondaires aromatiques par M. VAN ROMBURGH et celle des amides, où toujours un groupe négatif détermine la réaction et où la facilité de la nitration dépend entr'autres du degré de negativité de ce groupe. La même influence a été prouvée pour la nitration au carbone; p. e. par la nitration directe des éthers malo-niques et méthényltricarboniques.

N'omettons pas que si la nitration est engendrée par la présence de groupes dits négatifs, l'accumulation de ces groupes peut entraver ou même empêcher la nitration.

A la suite de ces réflexions la question se posait de savoir si le groupe phényle ou nitrophényle pouvait produire le même résultat que CO et CN dans le cas qui nous occupe; ce qui ne semble pas être le cas, car la dibenzylamine $\text{HN}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ donnait le nitrate de la dinitro-dibenzylamine; mais, même en la faisant bouillir quelque temps avec l'acide azotique réel, elle ne donne pas une nitramine.

La liste suivante donne des exemples de l'influence des groupes dits négatifs et celle de leur accumulation ou fortification.

$\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$	ne réagit pas	$\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	réagit
$\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$	réagit	$\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$,
$\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$,	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$,
$\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$,	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	ne réagit pas
$\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$,	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$	réagit
$\text{CH}_3\text{CO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$	ne réagit pas	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$	ne réagit pas

(Reçu le 18 Mars 1916.)

L'étincelle électrique comme pulvérisateur de solutions et son emploi pour obtenir de la lumière monochromatique.

PAR M. GUILLAUME HIRSCHEL.

Dans son livre „Spectres lumineux” [Paris 1874], LECOQ DE BOISBAUDRAN fait déjà mention de l'inconvénient qui consiste dans la pulvérisation très forte de certaines solutions salines lorsque l'étincelle éclate sur leur surface.

H. W. VOGEL [„Praktische Spektralanalyse irdischer Stoffe”] et I. FORMANEK [„Qualitative Spektralanalyse”] soulignent, eux aussi, cet inconvénient remarqué chez certains sels surtout à cause de cette projection de gouttelettes sur les parois du fulgurateur, qui empêche de bien observer le spectre d'étincelle. VOGEL a changé le fulgurateur de DELACHANAL et MARMET, de manière que l'étincelle jaillisse à l'air libre entre les électrodes. D'autres [p. e. POLLOCK, Proceed. of the Roy. Dublin Soc. Vol. XI] ont également renoncé à l'emploi des tubes clos, dans leurs études des spectres d'étincelle.

J'ai observé que cette pulvérisation du liquide n'est pas seulement une qualité qui appartient à l'un ou à l'autre sel, mais que chaque solution saline — les conditions restant les mêmes — est pulvérisée de la même manière par l'étincelle. Elle ne dépend pas des sels, mais seulement de la position relative des électrodes, de la fréquence de l'interrupteur et de l'intensité du courant. J'ai également remarqué que cette pulvérisation par l'étincelle se laisse fort bien employer pour

colorer la flamme du bec de BUNSEN, celles de l'hydrogène et du chalumeau oxhydrique.

L'appareil dont je me suis servi à cet effet est le simple fulgurateur de DELACHANAL et MARMET¹⁾, auquel j'ai soudé deux tubes a et b (fig. 1) afin de pouvoir faire passer un courant de gaz [ou d'air] à travers l'appareil. Le fil de platine inférieur, qui sert de cathode est coiffé d'une épaisse capillaire de 0.5 m.m. plus large que le fil et dépassant sa hauteur d'un millimètre. La base de la capillaire est un peu biseautée, afin que la solution puisse facilement arriver à l'électrode.

Si l'on dispose seulement d'une très petite quantité de solution on peut donner au fil et à la capillaire des dimensions si petites qu'une gouttelette suffit pour remplir la capillaire et pour être pulvérisée.

Pour produire l'étincelle, j'ai employé une petite bobine d'induction d'une longueur de 20 c.m. qui, avec un courant de 4—6 Volt, donnait une longueur d'étincelle de 2—4 m.m. Il est plus commode et, pour une pulvérisation intense même nécessaire de se servir, à la place de l'interrupteur mécanique de NEEF, de l'interrupteur électrolytique de WEHNELT²⁾ ou de CALDWELL—SIMON³⁾, que l'on peut facilement construire soi-même dans le laboratoire⁴⁾.

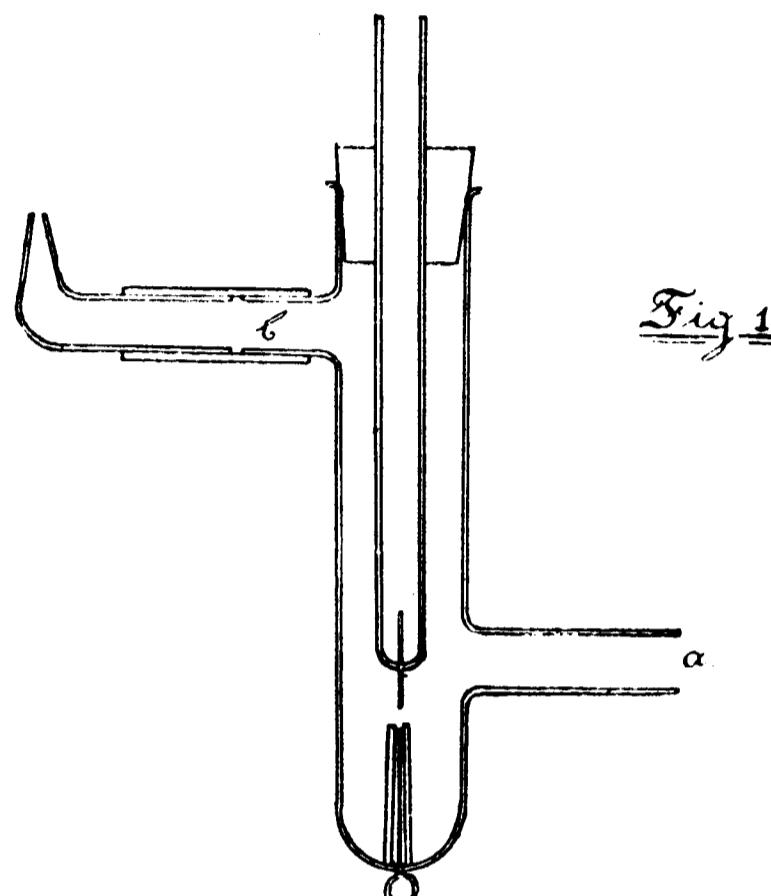


Fig. 1

¹⁾ Annales de chimie et de phys. 3^e série T. III.

²⁾ WIEDEMANN'S Annalen 68 p. 233.

³⁾ Ibid. 68 p. 860.

⁴⁾ Une forme simple et très resistante de l'anode de l'interrupteur de WEHNELT est la suivante: au fil de cuivre (fig. 2 a) est soudée

On procède comme suit. On met dans le fulgurateur la solution du sel, dont on veut étudier le spectre de flamme; on fait passer le gaz (ou l'air) à travers l'appareil; on actionne la bobine et l'on approche l'électrode positive du

liquide, jusqu'à ce que l'étincelle apparaisse le plus fortement colorée par le sel en solution ou par le sodium qui s'y trouve ordinairement. Au même moment la pulvérisation commence aussi et la flamme du gaz est colorée par le sel de la solution. Il est curieux que ce soit également la position des électrodes, qui produit le spectre d'étincelle le plus éclatant.

L'intensité du spectre, émis par l'étincelle semble dépendre de cette pulvérisation. La pulvérisation se produit alors si finement — surtout en employant une toute petite étincelle, telle qu'elle se forme avec une faible tension (4 Volt) du courant primaire et une grande fréquence de l'interrupteur — que l'on ne distingue même pas la pulvérisation et que les parois du tube restent secs; et malgré cela on obtient une forte coloration de la flamme. On trouve facilement la position des électrodes et les con-

une lame de plomb (b) de 5 à 6 centimètres de longueur; à celle-ci un fil de platine c de la même longueur et d'une épaisseur de 0.5 m.m. Les soudures sont faites avec du plomb. On coiffe le tout d'un tube de verre à fine ouverture pour laisser passer le fil de platine c qui tient par frottement à l'isolation du fil de cuivre. On plonge 5 c.m. du bout de l'anode dans l'acide sulfurique (p. sp. 1.16). Comme cathode, on emploie une plaque de plomb. L'intensité du courant se règle par déplacement du petit tube de verre.

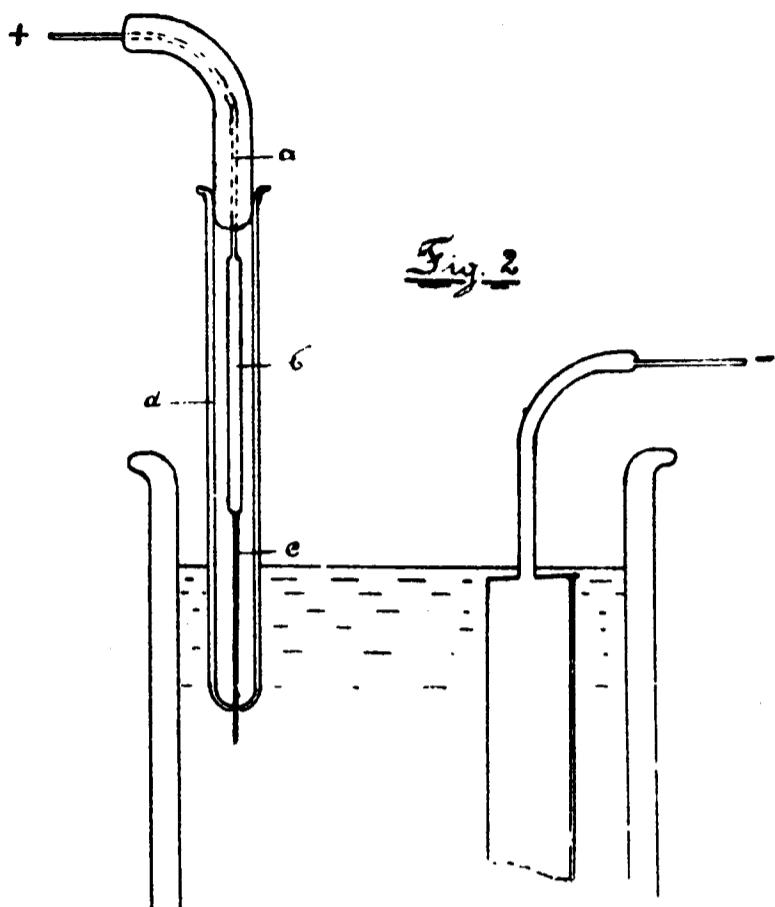


Fig. 2

ditions électriques, où la pulvérisation se fait en forme d'un épais brouillard.

Pour produire la flamme colorée avec le sel dont on veut observer le spectre, on se sert de préférence d'hydrogène, que l'on fait passer à travers l'appareil, et que l'on laisse brûler avec une petite flamme de 1 cm. de hauteur. Pour des sels de métaux qui ne donnent pas de spectre dans ces conditions, on peut employer le chalumeau oxhydrique. C'est un procédé simple et commode pour la matière dans la flamme oxhydrique.

Si l'on veu employer le gaz d'éclairage et le brûleur de BUNSEN, il est préférable de charger l'air, que le brûleur aspire par ses trous d'air, avec la poussière saline, comme BECKMANN¹⁾ l'a proposé. Il suffit pour cela de placer le tube b du fulgurateur près de l'un des trous du brûleur.

La quantité du liquide pulvérisé dépend de la position des électrodes et augmente avec la fréquence de l'interrupteur comme avec l'intensité du courant électrique.

La sensibilité du spectre dépend naturellement de la quantité pulvérisée et aussi de la grandeur et de la température de la flamme employée. Un essai préalable m'a montré, qu'on voit encore la raie rouge du potassium, quand on pulvérise une solution qui contient seulement 0.01 % de KCl.

Cette méthode de pulvérisation se range, comme on voit, à côté de celles proposées par BUNSEN, MORTON, GOVY, BECKMANN, HAMSALECH et d'autres²⁾, mais elle pourra s'employer dans beaucoup de cas où les autres font défaut.

La production d'une lumière intense de sodium.

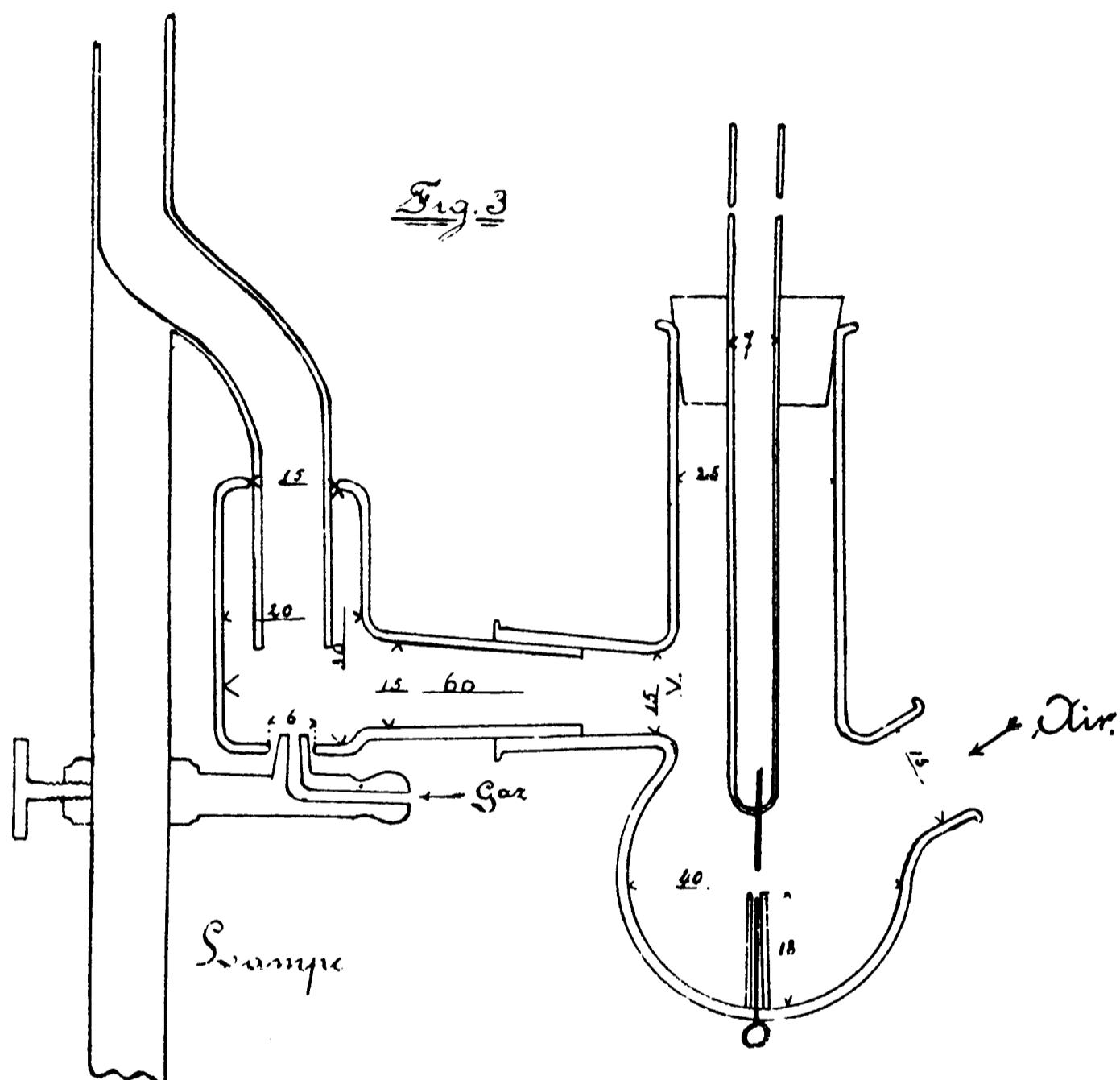
La pulvérisation à l'aide de l'étincelle peut s'employer pour produire une lumière intense de sodium, lumière exigée dans la saccharimétrie et dans l'optique.

¹⁾ Zeitschrift f. phys. Chemie.

²⁾ Voir KÄYSER, "Handbuch der Spektroskopie".

On emploie à cet effet une solution assez concentrée de chlorure de sodium et l'on fait aspirer la poussière saline par un brûleur de BUNSEN comme je l'ai mentionné ci-dessus.

Si l'on a la lampe usuelle de LAURENT d'après MITSCHERLICH pour le polarimètre, on peut se servir de la forme



suivante de pulvérisateur. La fig. 3 rend superflue une description exacte. L'air nécessaire pour la combustion est forcé de traverser l'appareil.

On obtient de cette manière une lumière jaune, dont l'intensité surpassé $1\frac{1}{2}$ à 2 fois celle de la lampe ordinaire. La température plus élevée de cette lumière se montre aussi dans le spectre qu'elle donne. En dehors de la double raie que le sodium donne pour $\lambda 589.6$ dans la flamme du brûleur de BUNSEN, les deux doublets pour $\lambda 568.8$ et $\lambda 498$ apparaissent également. Le pulvérisateur consomme 2 Ampères

à 30 Volt et peut aussi être actionné par le courant alternatif, si l'on emploie l'interrupteur de CALDWELL.

J'ai fait ces essais à l'Institut pharmaceutique de Leyde, dont le directeur, M. le prof. L. VAN STALLIE a mis à ma disposition tous les appareils nécessaires. Je garde une profonde reconnaissance de son aide et de sa bonté.

Leyde, mars 1916.

(*Reçu le 6 avril 1916*).

**Sur une décomposition photochimique de quelques
chlorures d'acides,**

PAR M. S. C. J. OLIVIER.

En cristallisant le chlorure de l'acide p-chlorobenzène-sulfonique dans l'éther, j'avais cru remarquer une odeur de chlore libre au moment où la solution était exposée quelque temps à l'action de la lumière solaire directe. En effet une bande de papier d'iodure de potassium et d'amidon, exposée alors au-dessus de la solution, s'est colorée instantanément en bleu. Dès que l'éther s'est évaporé le développement de chlore cesse.

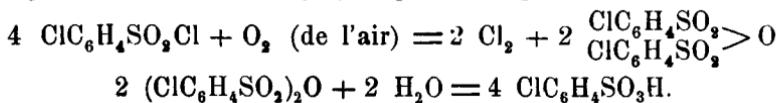
J'ai étudié de plus près cette réaction photochimique. En premier lieu j'ai examiné sous ce rapport divers dissolvants et chlorures d'acides, savoir l'éther, le chloroforme, le tétra-chlorure de carbone, le sulfure de carbone et la térébenthine et les chlorures de l'acide acétique, chloracétique, benzoïque, benzènesulfonique, p-chlorobenzènesulfonique, p-toluène-sulfonique et m-nitrobenzènesulfonique. Parmi les dissolvants examinés c'est seulement le chloroforme, qui comme l'éther donne des résultats positifs (mais moins prononcés que ce dernier corps) tandis que, pour les chlorures d'acides, j'ai seulement constaté avec certitude une décomposition du chlorure de l'acide benzènesulfonique et de ses dérivés. En effet on obtient aussi un résultat avec le papier d'iodure de potassium et d'amidon, en opérant avec le chlorure d'acétyle ou le chlorure de chloracétyle, mais ce

résultat est vraisemblablement causé par la volatilité de ces chlorures, qui réagissent avec l'iodure de potassium, en fournissant de l'iode libre.

Les produits de la décomposition.

Des expériences provisoires m'ayant appris que le chlorure de l'acide p-chlorobenzènesulfonique se décompose le plus facilement, je me suis servi de ce chlorure pour isoler et identifier les produits de la réaction. Afin d'être indépendant de l'état de l'atmosphère, j'ai employé ordinairement une lampe „Uviol”, dont la lumière décompose aussi très énergiquement un chlorure sulfonique en solution éthérée.

Si l'on expose une solution éthérée du chlorure de l'acide p-chlorobenzènesulfonique en vase ouvert à la lumière solaire directe pendant quelques jours (en introduisant de temps en temps un peu d'éther), il se forme une masse déliquesciente, fort acide et très soluble dans de l'eau. En ajoutant une solution de chlorure ferrique, il n'est pas possible de démontrer la présence d'un acide sulfinique. On obtient donc l'impression qu'il s'est formé de l'acide p-chlorobenzènesulfonique, d'après les équations:



C'est pourquoi j'ai examiné la réaction en faisant barboter un courant d'oxygène sec par une solution éthérée du chlorure de la température ambiante (2 gr. et 25 c.c. d'éther¹⁾). Celle-ci se trouvait dans un ballon de verre ordinaire, qui restait exposé pendant plusieurs heures au rayonnement d'une lampe Uviol à 10 cm. environ de distance. Le chlore chassé par l'oxygène a été recueilli dans une solution d'iodure de potassium (placée à l'abri de la lumière de la lampe) et titré avec une solution d'hyposulfite de sodium.

¹⁾ Il va sans dire que dans cette expérience, je me suis servi d'éther pur et sec (séché avec du CaCl_2 et ensuite avec du Na).

J'ai trouvé une quantité de chlore libre correspondant à une décomposition de quelques pourcents. Puis le contenu du ballon (l'éther s'était évaporé complètement) a été analysé de la manière suivante.

On introduit de l'eau et l'on épuise à l'éther. La couche éthérée contient le chlorure d'acide inaltéré à l'état pur, comme je l'ai démontré e. a. en déterminant le pt. d. f. et en dosant le chlore de la chaîne latérale de la manière connue. La couche aqueuse contenait des traces d'acide chlorhydrique et une quantité d'un autre acide (probablement l'acide p-chlorobenzénésulfonique), correspondant à une décomposition de 20% environ du chlorure d'acide¹⁾.

Vu l'équation ci-dessus (page 118), il y a donc un déficit notable de chlore libre.

On peut interpréter ce phénomène en admettant que le chlore, formé d'après cette équation, réagit avec l'éther en fournissant de l'éther chloré et de l'acide chlorhydrique²⁾.

L'expérience suivante est en accord avec cette hypothèse.

3 Gr. de $\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ et 15 c.c. d'éther pur et sec ont été introduits dans un long tube de verre ordinaire qui était rempli d'oxygène sec.³⁾ Le tube fut fermé par un bouchon de caoutchouc (tube *a*).

Un deuxième et un troisième tube ont été chargés tout

¹⁾ En admettant que c'est l'acide p-chlorobenzénésulfonique qu'on a sous la main. Des expériences à blanc avec une solution éthérée, fraîchement préparée et avec une solution conservée dans un endroit obscur en contact avec un excès d'oxygène sec pendant quelques semaines, m'ont montré que ces solutions ne fournissent que de très petites quantités d'acide en les agitant avec de l'eau.

²⁾ En effet un essai pareil à celui décrit ci-dessus, mais dans lequel j'ai recueilli le courant de gaz dans de la lessive diluée, m'a démontré qu'il se dégage une quantité de HCl notablement plus grande que la quantité de chlore libre.

³⁾ La quantité d'oxygène était plusieurs fois plus grande que celle nécessaire pour l'oxydation du chlorure d'acide suivant l'équation donnée plus haut page 118).

pareillement (tubes *b* et *c*), tandis qu'un quatrième ne contenait que de l'éther et de l'oxygène sec (tube *d*).

Puis un tube du même verre, mais plus court que les autres, a été rempli de la même manière que les tubes *a*, *b*, et *c*; seulement l'oxygène fut remplacé par de l'acide carbonique sec (tube *e*).

Le tube *c* fut conservé dans un endroit obscur pendant deux semaines, tandis que les autres tubes étaient placés pendant ce laps de temps devant un carton blanc. Chaque jour ils ont été soumis plusieurs heures à l'action de la lampe, en totalité 80 heures environ. La lampe, de 3 Ampères et 110 Volts environ, resta continuellement à la même place, en position verticale, à une distance de 20 cm. environ du carton, tandis que les tubes furent changés de place après des intervalles de temps fixes, dans le but d'éclairer les solutions aussi également que possible.

Le contenu du tube *a* a été traité alors de la manière suivante. J'y ai introduit de l'eau et de l'éther, et les deux couches liquides ont été séparées avec soin.

La couche aqueuse, qui avait évidemment l'odeur pénétrante d'aldéhyde, a été distillée pendant quelque temps; le distillat a donné très fortement les réactions connues d'aldéhyde (avec la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux et avec la solution ammoniacale d'azotate d'argent et de soude caustique). Ceci s'accorde avec la supposition qu'il s'est formé de l'éther chloré, car ce corps est décomposé facilement par l'eau à la température ordinaire, en fournissant e. a. l'aldéhyde acétique¹⁾.

Puis le liquide resté dans le ballon à distillation a été transporté dans une capsule et chauffé au bain-marie. Au moment où presque tout le liquide fut évaporé, il se dégagea de l'acide chlorhydrique. Tout l'acide chlorhydrique ayant été éloigné, il reste un produit cristallin, presque incolore, hygroscopique,

¹⁾ Voir e. a. LAATSCH, Liebig's Ann. 218, 36.

qui a été identifié comme acide p-chlorobenzènesulfonique assez pur. Pour l'identifier, l'acide a été transformé en sel d'ammonium. J'ai obtenu 1.08 gr. de ce sel, correspondant à une décomposition du chlorure d'acide de 36.2 %.

Analyse du sel d'ammonium:

0.1615 gr. ont donné 0.1080 gr. de Ag Cl. (CARIUS).

0.2065 gr. , , 0.2268 gr. de Ba SO₄ (CARIUS).

0.5886 gr. distillés avec du KOH ont neutralisé 28.29 c.c. d'acide sulfurique $\frac{n}{10}$.

Trouvé: 16.5 % de Cl, 15.1 % de S et 6.73 % d'Az.
Calculé pour C₆H₅O₃NCIS: 16.9 % de Cl, 15.3 % de S et 6.68 % d'Az.

Dans la solution éthérée épuisée à l'eau, du tube *a*, je n'ai trouvé que du chlorure d'acide inaltéré pur (Pt. d. f. 50°—51° et quantité de chlore de la chaîne latérale 16.88 % au lieu de 16.81 %).

J'ai donc trouvé comme produits de la décomposition photochimique:

1^o. du chlore libre,

2^o. de l'acide chlorhydrique,

et en ajoutant de l'eau aux produits de la réaction

3^o. de l'acide p-chlorobenzènesulfonique

4^o. de l'aldéhyde (ce dernier probablement comme produit de décomposition d'éther chloré par l'eau qui y fut introduite).

Le contenu des tubes *b*, *c* et *e* a été analysé comme suit:

On ajoute de l'eau et, après avoir épuisé la couche aqueuse par de l'éther, on titre l'acide chlorhydrique et l'acide p-chlorobenzènesulfonique, en se servant de rouge méthylé comme indicateur (dans l'analyse du contenu du tube *e*, j'ai éloigné l'acide carbonique avant de titrer la solution aqueuse). Puis l'indicateur a été éloigné en épousant à l'éther en solution faiblement acide et ensuite on dose l'acide chlorhydrique d'après VOLHARD.

De cette manière il a été possible de trouver la quantité d'acide p-chlorobenzènesulfonique formé et par conséquent la décomposition aussi du chlorure d'acide en pourcents.

Les résultats sont consignés dans la table suivante.

Table I.

	Quantité d'acide trouvé en totalité (en c.c. $\frac{n}{10}$).	Quantité de $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ en c.c. $\frac{n}{10}$.	Décomposition du chlorure d'acide en pourcents.
tube <i>a</i> (oxygène avec éclairage).	—	—	36.2 ¹⁾)
, <i>b</i> (oxygène avec éclairage).	78.71	56.47	39.7
, <i>c</i> (oxygène, sans éclairage).	0.78	0.68	0.48
, <i>d</i> (oxygène, avec éclairage mais sans $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Cl}$)	0.13	—	—
, <i>e</i> (CO_2 avec éclai- rage)	5.87	3.89	2.7

n.b. Le contenu du tube *d* a été titré avec de la phénolphtaléine comme indicateur.

Il résulte de ce tableau que la décomposition du chlorure d'acide est causée en effet par l'oxygène, sous l'influence de la lumière; le dédoublement minime dans le tube avec de l'acide carbonique est probablement causé par la présence de traces d'un peroxyde dans l'éther employé et de traces d'oxygène.

On voit aussi dans le tableau ci-dessus (tube *d*) que l'acide acétique ne se forme pas en quantité remarquable dans les conditions de mes expériences.²⁾.

L'influence de l'humidité.

Pour étudier l'influence de l'humidité sur la réaction, les tubes *a*, *b*, *d* et *e* (table I) ont été soumis à l'action de la lampe, en même temps que deux autres (*f* et *g*) qui

¹⁾ Calculé au moyen du poids du sel d'ammonium isolé.

²⁾ RICHARDSON et FORTSEY e.a. ont trouvé que l'éther en présence d'oxygène est oxydé sous l'influence de la lumière solaire en fournit du H_2O_2 , de l'aldéhyde et de l'acide acétique (Journ. chem. Soc. 69, 1852). Dans le tube *d* je n'ai trouvé que des traces d'aldéhyde.

étaient remplis comme *a* et *b*. Seulement le tube *f* contenant de l'éther purifié et séché avec du pentoxyde de phosphore et le tube *g* de l'éther saturé d'eau, tandis que les autres (*b* etc.) contenaient de l'éther purifié et séché avec du sodium.

Le tableau suivant donne les résultats de l'analyse.

Table II.

	Quantité d'acide trouvé en totalité en c.c. $\frac{n}{10}$.	Quantité de $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ en c.c. $\frac{n}{10}$.	Décomposition du chlorure d'acide en pourcents.
<i>b</i> (l'éther séché avec du Na).	78.71	56.47	39.7
<i>f</i> (l'éther séché avec du P_2O_5).	74.91	51.75	36.4
<i>g</i> (l'éther saturé d'eau)	61.70	52.33	36.8

Un essai fait avec du p- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Cl}$ dans de l'éther saturé d'eau, conservé dans un endroit obscur en présence d'oxygène, a donné une quantité de $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ de 5.6 c.c. $\frac{n}{10}$. J'en conclus que l'humidité n'influence pas notablement la photolyse examinée.

L'influence du dissolvant.

Des expériences faites dans le but d'examiner l'influence du dissolvant m'ont donné des résultats conformes à ceux des essais provisoires sur ce sujet (page 117).

Dans ce cas je ne me suis pas servi de tubes fermés remplis d'oxygène, mais j'ai exposé les solutions dans des vases ouverts à l'action de la lampe, qui se trouvait en position presque horizontale au-dessus des vases. Ainsi j'ai empêché l'absorption d'une grande partie des rayons ultraviolets par le verre ordinaire. Les produits de la décomposition en solution éthérée se montraient les mêmes que ceux obtenus dans les tubes, mais la vitesse du dédoublement était plus grande.

En voici les résultats, obtenus en titrant l'acide p-chlorobenzènesulfonique de la manière décrite ci-dessus.

Table III.

Distance de la lampe 10 cm. environ; 3 gr. de p-ClC₆H₄SO₂Cl dans 25 c.c. de dissolvant.

Dissolvant	Durée du rayonnement en heures	Décomposition en pourcents
éther	6 ^{1/2} ¹⁾	42,6
éther	4	25,0
CHCl ₃	5 ^{1/2}	2,1
CCl ₄	5 ^{1/2}	minime
C ₆ H ₆	5 ^{1/2}	,

Durant le rayonnement, la solution benzénique se colore un peu en jaune.

Les couches éthérées obtenues dans l'analyse de toutes ces solutions ne contenaient que du chlorure d'acide intacté à l'état assez pur.

Photolyse de divers autres chlorures sulfoniques.

En opérant comme dans l'expérience précédente, j'ai encore examiné la photolyse de quelques autres chlorures sulfoniques en solution éthérée. Les résultats sont consignés dans la table suivante.

Table IV.

Distance de la lampe 10 cm. environ; 3 gr. de p-ClC₆H₄SO₂Cl (et des quantités équimoléculaires des autres chlorures sulfoniques) et 50 c.c. d'éther ²⁾.

Chlorure d'acide	Essai I	Essai II
	Décomposition en pourcents, la durée du rayonnement étant de 2 heures ^{3/4}	Décomposition en pourcents, la durée du rayonnement étant de 6 heures
p-ClC ₆ H ₄ SO ₂ Cl	2,7	12,0
m-C ₆ H ₄ ^{AzO₂} SO ₂ Cl	1,9	4,6
C ₆ H ₅ SO ₂ Cl	0,7	3,2
p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ Cl	0,4	2,0

¹⁾ L'éther s'étant évaporé pendant cet essai, j'en ai introduit de nouveau 25 c.c.

²⁾ Les vases furent changés de place après des intervalles de temps fixes, afin d'éclairer les solutions aussi également que possible.

Influence de la concentration.

La concentration de la solution éthérée influence notablement la vitesse de la photolyse, comme on peut le voir déjà en comparant les nombres de la table IV à ceux de la table III¹⁾.

En outre l'expérience suivante montre cette influence.

Table V.

2 Gr. de p-Cl₆H₄SO₂Cl en solution éthérée dans un ballon de verre ordinaire. Exposé à la lampe durant 6 heures, à 5 cm. environ de distance, en faisant passer un courant très lent d'oxygène.

Quantité d'éther	Décomposition en pourcent.
20 c.c.	6.0
50 ,	1.8

Il se présente donc le phénomène remarquable que la décomposition centésimale, après un certain laps de temps, est plus grande pour les concentrations plus élevées, de sorte que sous ce rapport l'ordre de la réaction est plus grand que 1.

Il sera d'importance d'étudier plus amplement le mécanisme de la réaction et le rôle du dissolvant de l'éther. La formation d'un peroxyde joue peut-être un rôle ici, soit le peroxyde d'éthyle de BERTHELOT²⁾, soit un autre peroxyde.

En outre il est d'intérêt d'examiner si le rayonnement en solution éthérée en présence de l'air est un moyen pour oxyder facilement divers autres corps organiques à la température ordinaire.

Wageningue, Avril 1916.

¹⁾ Sans doute l'accroissement de la vitesse de réaction qu'on peut observer dans la table IV est pour une partie notable aussi causée par l'augmentation de la concentration, provenant de l'évaporation de l'éther.

²⁾ Bull. soc. chim. de Paris, 36, 72; Comptes rend. 92, 895.

Recherche quantitative sur la nitration des trois chloro-acetanilides avec de l'acide nitrique et des trois chloro-anilines en solution sulfurique.

PAR M. A. F. H. LOBRY DE BRUYN. 1)

M. HOLLEMAN, ayant déduit dans son livre sur l'introduction directe de substituants dans le noyau benzénique²), que l'ordre de vitesse, que causent les substituants déjà présents dans le noyau, doit être représenté par



il restait à exprimer quantitativement ces rapports.

Dans ce but WIBAUT³) étudia la nitration des chlorotoluènes, afin de fixer le rapport des vitesses causées par le chlore et le méthyle, s'ils se trouvent tous les deux dans le noyau.

Plus tard, HOLLEMAN⁴) étudia, à cet effet en collaboration avec M. M. HEINEKEN et DE MOOV et Mlle HOEFLAKE, la nitration des dihalogénobenzènes mixtes.

Alors M. HOLLEMAN me confia la fixation de la relation entre le chlore et le groupe NH₂, ce qui revient à nitrer les chloro-anilines et à déterminer quantitativement les isomères qui se forment simultanément.

Cependant, par une recherche de HOLLEMAN, VAN DER LINDEN

¹⁾ Thèse pour le doctorat en chimie. Amsterdam 1915.

²⁾ Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, Leipzig 1910, P. 466.

³⁾ Ce Rec. 32, 244 (1913).

⁴⁾ Ce Rec. 34, 204 (1914).

et HARTOGS sur la nitration de l'aniline¹), il fut prouvé que les résultats de cette opération dépendent beaucoup de la manière d'opérer. Il me fallut donc nitrer d'une part les chloro-acétanilides avec de l'acide nitrique seulement, d'autre part il était nécessaire de nitrer les chloro-anilines elles-mêmes en solution sulfurique.

En renvoyant le lecteur au livre cité de M. HOLLEMAN, je puis me dispenser de donner un aperçu des recherches antérieures sur ce point, et j'entre donc tout de suite en matière.

I. NITRATION DE LA PARA-CHLORO-ACETANILIDE.

Voici la description de la préparation de la p-chloro-acétanilide, des deux chloronitro-anilines correspondantes, leurs dérivés acétylés et de la dinitro-p-chloro-acétanilide.

p-Chloro-acétanilide.

Le point de départ était la p-chloro-aniline. Je distillai le produit du commerce (de la maison „DE HAËN“) dans le vide et l'acétylai d'après la belle méthode de KAUFMANN¹). Le point de solidification fut trouvé à 178°.2.

2-Nitro-4-chloro-aniline.

Cette substance fut obtenue en chauffant 5 gr. de nitro-p-dichlorobenzène (préparé d'après JUNGFLEISCH²) en tube scellé avec 20 c.c. d'ammoniaque alcoolique 4-fois normal, pendant 12 heures à 200°. Le produit brut, dont le rendement était de 93% de la théorie, fut distillé dans le vide dans un tube-EYKMAN et cristallisé dans de l'alcool de 50%. Le point de sol. ne changea plus en répétant ces opérations et fut trouvé à 115°.7.

2-Nitro-4-chloro-acétanilide.

En acétylant le composé précédent selon la méthode de KAUFMANN¹), je n'arrivais pas à obtenir un produit assez pur.

¹) B. 42, 3480 (1909).

²) J. 1868, 347.

Sur ces entrefaites j'avais constaté que la nitration de la p-chloro-acétanilide donnait le produit désiré à peu près pur et je l'obtins tout à fait pur par une cristallisation dans de l'alcool de 50%. Le point de fusion fut trouvé à 103°.

3-Nitro-4-chloro-aniline.

La réduction du 2,4-dinitro-chlorobenzène ne donnant pas le produit désiré, je fus obligé de suivre la méthode de CLAUS et STIEBEL¹⁾ pour la préparation de cette aniline. 40 Gr. de la p-chloro-aniline furent dissous dans de l'acide sulfurique du poids spé. 1.84; en refroidissant avec de la glace pilée et du sel marin, j'y fis couler goutte à goutte un mélange de la quantité calculée d'acide nitrique du poids spé. 1.52 avec dix fois son poids d'acide sulfurique.

Ensuite je versai sur de la glace pilée, je lavai le produit avec de l'eau, je cristallisai dans de l'eau, puis dans de l'alcool de 50% et je distillai dans le vide au moyen d'un tube-EYKMAN.

Le point de sol. trouvé à 102.7°, ne s'eleva plus par une seconde cristallisation dans l'alcool de 50% et une distillation; rendement en produit pur environ 50% de la théorie.

3-Nitro-4-chloro-acétanilide.

J'ai obtenu cette combinaison en acétylant la 3-nitro-4-chloro-aniline avec de l'anhydride acétique en solution benzénique, selon la méthode de KAUFMANN. Il fallut faire bouillir le mélange pendant deux heures à un réfrigérant ascendant. Le point de fus. était de 151°.5. CLAUS et STIEBEL²⁾ donnent 99°—100°; CHATTAWAY, ORTON et EVANS³⁾ 145°; évidemment C. et S. ne l'ont pas obtenu à l'état pur.

2,6-dinitro-4-chloro-acétanilide.

Cette combinaison, qui n'est pas décrite dans la littérature,

¹⁾ B. 20, 1379 (1887).

²⁾ I. c.

³⁾ B. 33, 3062 (1900).

fut obtenue par M. HOLLEMAN¹⁾ en nitrant la p-chloro-acétanilide avec de l'acide nitrique réel. 10 Gr. furent portés en petites portions dans 45 c.c. d'acide nitrique réel, en refroidissant avec du sel marin et de la glace. Le produit de nitration fut cristallisé dans de l'alcool de 50%, puis dans de l'acide acétique glacial. Il forme de petites aiguilles jaunes soyeuses; pt. de fus. corrigé 215°; rendement en produit pur \pm 50% de la théorie.

Essais préliminaires et analyse qualitative du produit de nitration.

La concentration de l'acide nitrique avait une grande influence sur la nitration. D'abord j'ai nitré avec de l'acide nitrique du poids spé. 1.48 et je tâchai de séparer les mononitro-p-chloro-acétanilides des produits dinitro- et de la chloro-acétanilide inaltérés. Ces deux derniers ont un point de fusion très élevé; le produit mononitré par contre fond \pm 70° plus bas. Alors la distillation dans un courant de vapeur sembla pouvoir donner quelque résultat. Après l'avoir appliquée, le distillat fut épuisé par de l'éther, ce qui donna la 2-nitro 4-chloro-acétanilide à peu près pure. Après une cristallisation, le point de fus. était de 98°; il s'eleva à 99° en la mélangeant avec le produit pur. Après avoir distillé pendant six heures, je repris le résidu dans le ballon distillatoire par de l'éther et j'obtins un produit fondant à 130°—160°. La dinitro-chloro-acétanilide ne se dissout presque pas dans l'acide acétique froid; la p-chloro-acétanilide y est un peu plus soluble et les produits mono nitrés le sont encore davantage. 0.4 Gr. du produit de nitration furent donc agités avec 1 c.c. d'acide acétique. La masse non-dissoute fondait à 176°, après une cristallisation dans de l'alcool de 50% à 178°. Dans un essai de mélange avec la chloro-acétanilide, le point de fus. s'elevait à 179°. Le produit de nitration

¹⁾ Ce Rec. 34, 207 note.

contenait donc de la chloro-acétanilide inaltérée. Il ne fut pas possible d'y signaler le composé dinitré.

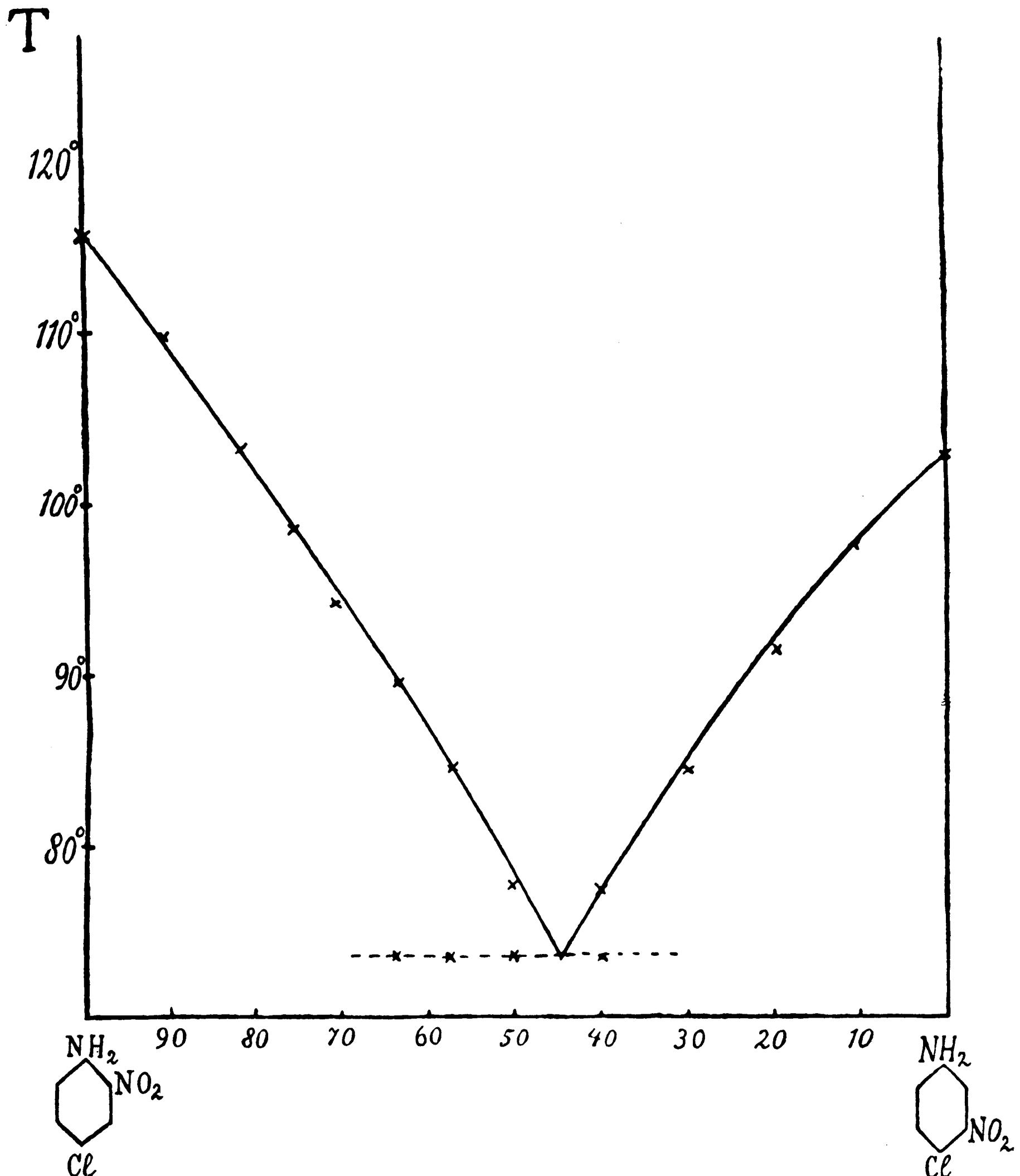
En employant pour la nitration un acide du poids spéc. 1.49, je ne pus plus démontrer par la même méthode la chloro-acétanilide dans le produit obtenu. D'autre part l'échauffement du produit nitré avec de la soude caustique diluée est une bonne méthode pour signaler un produit dinitré. Un papier de tournesol rouge, se trouvant dans la partie supérieure du réfrigérant descendant, se colore en bleu par de l'ammonique, quand une trace de produit dinitré est présente.

Courbe de fusion binaire et méthode quantitative pour le dosage des isomères dans leur mélange.

Comme j'ai nitré non seulement la p-chloro-acétanilide, mais aussi la chloro-aniline, je n'ai pas déterminé la courbe de fusion de l'anilide mais celle des nitro-p-chloro-anilines. La saponification des combinaisons acétylées était quantitative et les chloro-nitranilines pouvaient être distillées dans le vide sans décomposition. La courbe de fusion a la forme ordinaire; la température eutectique est de 73.6°.

Points de solidification du système o-nitro et m-nitro-p-chloro-aniline.

Poids d'ortho en %.	pt. de sol. initial.	pt. de sol. final
100 %	115.7°	
90.4 %	109.2°	
81.7 %	103.3°	
74.6 %	98.5°	
70.4 %	94.2°	
63.8 %	89.6°	73.6°
57.2 %	84.6°	73.5°
50.2 %	77.6°	73.6°
40.0 %	77.4°	73.5°
30.1 %	84.4°	
19.7 %	91.5°	
10.4 %	97.5°	
0.0 %	102.7°	



Il m'a semblé utile de déterminer encore: 1° le pt. eutectique du système o-nitro-p-chloro-aniline + p-chloro-acétanilide, qui fut trouvé à 104.3° ; 2° la dépression du pt. de sol. de la p-chloro-o-nitraniline et du point de sol. final du système o- + m-nitro-p-chloro-aniline par 1 % de p-chloro-acétanilide. Cette première dépression était de 0.85° . Quand dans le système précité l'isomère ortho se

sépare en premier lieu de la masse complètement fondue, il faut calculer le pourcentage de la p-chloro-acétanilide sur la somme de méta- nitro p-chloro-anilide + p-chloro-acétanilide (méthode modifiée de VAN DER LINDEN¹)). 1 % de p-chloro-acétanilide abaissa de 0.5° le 2° pt. de sol.

Il s'agissait d'abord de rassembler quantitativement le produit de la nitration, puis de trouver une méthode de saponification quantitative. Dans ce but, on verse la liqueur nitrique sur de la glace pilée, on essore, on lave avec de l'eau jusqu'à réaction neutre et on sèche. Le filtrat, et l'eau de lavage ont été épuisés par de l'éther. On lave la solution éthylique avec une solution diluée de Na_2CO_3 et avec de l'eau pure, on la séche et on distille. Le résidu solide a été ajouté au produit de nitration.

Pour la saponification, j'ai employé une lessive de soude caustique bouillante de 2%; sur 3 gr. du produit de nitration j'ai ajouté 150 c.c. L'opération terminée (en 20 minutes), la majeure partie des nitro p-chloro-anilines cristallisa par refroidissement. Ce qui reste en solution fut gagné en épuisant par de l'éther séché sur du sodium. Ensuite le tout fut distillé dans le vide.

Des essais préliminaires avec les nitro-p-acétanilides pures m'apprirent qu'elles sont saponifiées intégralement par cette méthode. D'autre part la p chloro-acétanilide n'est pas attaquée, tandis que la dinitro-p chloro-acétanilide dégage de l'ammoniaque. De cette manière j'ai pu en déceler avec certitude 1 %.

Afin de m'assurer que cette manière d'opérer donne des résultats satisfaisants, j'ai fait l'expérience suivante:

2.35 Gr. d'un mélange des nitro-p-chloro-acétanilides, contenant 2.1% de la m-nitro-p-chloroacétanilide, furent dissous dans 18 c.c. d'acide nitrique du poids spéç. 1.4, refroidis à —10°. Le mélange fut maintenu à cette température pendant 15 minutes, puis versé sur de la glace

¹) A. F. HOLLEMAN l. c. p. 500.

pilée ; les nitro-p-chloro-anilines furent alors gagnées de la manière décrite déjà. Le pt. de sol. initial était de 114.2°, le pt. de sol. fin. de 73,1°, après avoir ajouté une quantité connue de l'isomère méta. Le pt. de sol fin. était donc de 0.5° trop bas. La teneur de l'isomère méta calculée au moyen du pt. de sol. initial est 2.2% ; il n'y a donc qu'une différence de 0.1% avec le mélange original.

Expériences définitives.

Pour ces expériences j'ai employé, parce qu'il me donnait le meilleur résultat, un acide nitrique de poids spéc. 1.495 à 15° qui avait été décoloré par de l'urée.

I^e Expérience.

5 Gr. de la p-chloro-acétanilide furent nitrés avec 37 c.c. de l'acide nitrique de 1.495 ; température —10°. Durée de la nitration : 1 heure 25 minutes.

Rendement en produit de nitration: 6.2 gr. ou 98% de la quantité calculée.

Le point de fus. du produit brut était de 101.5°. La 2-nitro-4-chloracétanilide fond à 103°.

2.3 Gr. furent saponifiés avec 150 c.c. de soude caustique de 2% ; aucun dégagement d'ammoniaque n'eut lieu donc absence de produit dinitro, voir p. 130.

Le pt. de sol. initial du produit saponifié et distillé dans le vide, se trouvait à 115.2°, tandis que la 2-nitro-4-chloraniline fond à 115.7°.

Détermination du pt. de sol. final:

Prélevé du produit de nitration: 0.700 gr.

Ajouté 1.338 gr. de m-nitro-p-chloraniline.

Point de sol final 73.4°, c'est-à-dire 0.2° plus bas que le point eutectique des deux nitro-p-chloranilines. Cette différence ne peut être causée que par la présence d'une petite quantité de p-chloraniline inaltérée qui s'évalue à 0.6% par le pt. de sol initial et à 0.5% par le pt. de sol. final.

Pt. eutectique: 73.4°.

II^e. Expérience. p-Chloro-acétanilide 3.5 gr.; acide nitrique de 1.495, 30 c.c.; température —10°; durée de la nitration 1 heure 35 minutes.

Rendement en produit de nitration: 4.19 gr. ou 95% de la quantité calculée.

Pt. de fusion du produit brut: 102°.

4 Gr. furent saponifiés avec 150 c.c. de la lessive caustique de 2%; pas de dégagement d'ammoniaque.

Le pt. de sol. du produit saponifié et distillé dans le vide se trouvait à 115.4°.

Après être mélangé avec la 3-nitro-4-chloro-aniline, le point de sol. final de ce mélange fut trouvé à 73°.35.

Après avoir ajouté une quantité convenable de p-chloro-acétanilide au produit de nitration saponifié je déterminai le pt. eutect. Quand le produit de nitration contenait comme seule impureté un peu du produit non nitré, le pt. eutect. devait être 104°.3, c'est-à-dire le pt. eutectique du système p-chloro-acétanilide + 2-nitro-4-chloro-aniline.

En effet ce point se trouva à 104.25°; il n'était donc que de 0.05° trop bas.

Le produit de nitration contenait donc seulement le 2-nitro-4-chloranilide et non l'isomère méta. Quant à la teneur de p-chloro-acétanilide inaltérée, elle put être calculée aussi bien au moyen du premier que du 2^e pt. de sol.

La valeur calculée au moyen du premier pt. de sol. est de 0.4%, celle au moyen du 2^e pt. de sol. 0.5%.

Les valeurs trouvées sont réunies dans le tableau suivant:

	Abaissement du premier pt. de sol.	Abaissement du 2 ^e pt. de sol.	% de p-chloro-acétanilide a m. d. premier pt	idem a. m. d. 2 ^e pt.
I	0.5°	0.2°	0.6%	0.5%
II	0.3°	0.25°	0.4%	0.5%
mélange artificiel	0.85	0.7°		1%

Le résultat de la nitration de la p-chloro-acétanilide à -10° est donc la formation de
100% de ortho-nitro-para-chloro-acétanilide.

II. NITRATION DE L'ORTHO-CHLORO-ACÉTANILIDE.

Préparation de l'o-chloro-acétanilide et des trois nitro-ortho-chloro-acétanilides 1.2.4, 1.2.5 et 1.2.6¹⁾.

o-Chloro-acétanilide.

J'employai la chloro-aniline technique de „DE HAËN” et l'acétylai selon KAUFMANN en solution benzénique. J'évaporai la solution et recristallisai les cristaux dans de l'alcool de 50%. Pt. de sol.: 86.7° , qui ne s'éleva plus après une deuxième cristallisation. (Dans la littérature, on donne pour pt. de fus.: 87° à 88°).

Nitro-chloro-acétanilide 1, 2, 4.

Le point de départ fut l'o-chloro-aniline, qui fut transformée en o-di-chlorobenzène selon les prescriptions de VAN DER LINDEN²⁾. Ce produit fut nitré selon les prescriptions de REIDING³⁾. Le dichloronitrobenzène $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2 = 1.2.4$ fut chauffé en portions de 5 gr. à 180° , pendant 48 heures, avec 20 c.c. d'ammoniaque alcoolique 4 n. Le produit fut cristallisé quatre fois dans de l'alcool de 50%; finalement

¹⁾ 1 = NH_2 , 2 = Cl, 4,5 et 6 = NO_2 . L'ordre des chiffres est toujours: premier chiffre NH_2 , deuxième Cl, troisième NO_2 .

²⁾ Thèse Amsterdam 1910 p. 7; *Ce Rec.* **30**, 345 (1911).

³⁾ *Ce Rec.* **23**, 364 (1904).

le pt. de sol. ne s'éleva plus et était de 107°. Le rendement était à peu près quantitatif.

L'acétylation selon KAUFMANN ne donna pas de résultat; je suivis alors le précepte de BLANKSMA¹⁾. Afin d'éviter la formation du produit diacétylé, il ne faut employer que la quantité calculée d'anhydride acétique. On chauffe jusqu'à ce que la solution fut limpide et on ajoute alors un peu d'acide sulfurique concentré. Une réaction prononcée se manifesta; après refroidissement le tout se prit en masse. Après une cristallisation dans de l'alcool de 50%, le pt. de sol. était de 141°,9, qui ne changea plus après une seconde cristallisation. Dans le vide (1 mm. de pression) le produit put être distillé sans décomposition. Le rendement est à peu près quantitatif.

Dosage de l'azote suivant la méthode de DUMAS: 0,200 gr. donnèrent 22.92 c.c. d'azote de 18.5° et 768 m.m.

Donc: trouvé 13.2% N; Calculé pour C₈H₇O₃N₂Cl: 13.06% N.

Nitro-chloro-acétanilide 1. 2. 5.

La nitro-chloro-aniline correspondante fut préparée en nitrant l'o-chloro-aniline, selon la méthode de M.M. NÖLTING et COLLIN²⁾, avec les modifications proposées par CHATTAWAY, ORTON et EVANS³⁾.

20 Gr. d'o-chloro-aniline furent dissous dans 200 gr. d'acide sulfurique concentré. En refroidissant la solution avec de la glace pilée et du sel marin, on y ajouta peu à peu un mélange de 10.5 gr. d'acide nitrique poids spé. 1.51 et 100 gr. d'acide sulfurique poids spé. 1.82. La nitration dura une heure et dix minutes; alors on versa sur de la glace et on ajouta de l'ammoniaque, en ayant

¹⁾ Chem. Weekbl., 6, 717 (1909).

²⁾ B. 20, 1379 (1887).

³⁾ B. 38, 3062 (1900).

soin que le liquide restât acide. Après une cristallisation dans de l'alcool de 60 %, le pt. de fus. était de 117.5° (CH₄, O. et E. donnent 117°). Le rendement était de 60 % de la théorie.

L'acétylation de la 1.2.5 fut assez difficile, car ni la méthode de BLANKSMA, ni celle de KAUFMANN menait au but. Cependant, la vieille méthode de BEILSTEIN et KURBATOW¹⁾ c'est-à-dire l'acétylation avec du chlorure d'acétyle, réussit. Il suffisait de chauffer pendant quelques minutes à un réfrigérant ascendant avec un peu plus que la quantité théorique de chlorure d'acétyle. Le produit obtenu ainsi, fut cristallisé dans de l'alcool de 60 % et montra un pt. de fus. de 156°, qui ne s'éleva plus par une seconde cristallisation.

Le rendement était de 60 % de la théorie. La combinaison se compose de cristaux brun clair.

Dosage de l'azote suivant la méthode de Dumas : 197.9 mgr. donnent 22.2 c.c. d'azote à 17° et 764 m.m.

Donc : trouvé 13.03 %; calculé pour C₈H₇O₃N₂Cl: 13.06 %.

Nitro-chloro-acétanilide 1.2.6.

Cette combinaison, aussi bien que l'aniline correspondante, ne sont pas encore décrites dans la littérature. Elle fut obtenue aux dépens du dichloro-nitro-benzène Cl. Cl. NO₂ = 1.2.3. M. DE MOY²⁾ avait déjà démontré, que l'atome de Cl sur 2 peut être remplacé par alkoxyde et qu'il réagit avec la diéthylamine; la réaction avec de l'ammoniaque alcoolique était donc fort probable.

Pour la préparation de ce dichloronitrobenzène, je suivis

¹⁾ I. c. p. 101.

²⁾ Thèse Amsterdam 1914 p. 37 et 62; Ce Rec. 35, 14 et 31 (1916).

tout à fait les indications de DR Mooy¹⁾). 1 Gr. de cette combinaison fut chauffé pendant 12 heures à 180° avec 5 c.c. d'ammoniaque alcoolique 4 n. Le produit fut purifié de la manière connue et, après deux cristallisations dans de l'alcool de 50%, le pt. de fus était de 76° et ne s'élevait plus par une 3^e cristallisation. Le rendement fut à peu près quantitatif.

Dosage du chlore selon la méthode de Carius. 249.6 mgr. donnèrent 204.2 mgr. AgCl.

Trouvé 20.23%; calculé 20.58% pour C₆H₅O₂N₂Cl.

Pour démontrer, que c'était vraiment le chlore sur 2, qui était remplacé par NH₂, j'éliminai le NH₂. Dans ce but 1 gr. fut ajouté à 4.5 c.c. d'alcool et 1.2 gr. d'acide sulfurique concentré. Après addition de la quantité calculée de nitrite de sodium, on chauffa au réfrigérant descendant; ainsi on obtint le m-chloro-nitrobenzène, p. de fus. 45°, lequel point ne changea pas à l'essai de mélange.

L'acétylation selon KAUFMANN ne donna pas de résultat; celle selon BLANKSMA un résultat inattendu. J'obtins par ce dernier procédé un produit qui fondait nettement à 90°, mais selon le dosage de l'azote, c'était le produit diacétylé. En traitant ce produit avec une solution de soude caustique froide, il se sépare des aiguilles blanches d'un point de fusion de 193°; j'obtins le même produit en acétylant avec la quantité calculée d'anhydride acétique et un peu d'acide sulfurique.

Après une cristallisation dans de l'alcool de 60% et une distillation dans le vide (1 m.m.), le pt. de sol. était de 192.2° et ne s'élevait plus par une seconde cristallisation.

Dosage de l'azote selon DUMAS. 198.4 mgr. donnèrent 22.4 c.c. de N à 20° et 770 m.m.

Donc trouvé 12.96% N; calculé 13.06%.

¹⁾ L. c. p. 22; Ce Rec. 35, 9 (1916).

Expériences provisoires et analyse qualitative du produit de nitration de l'ortho-chloracétanilide.

La nitration de l'o-chloro-acétanilide fut exécutée de la même manière que celle de la p-chloro-acétanilide. Le produit d'une nitration provisoire montra un pt. entectique qui était quelques degrés au-dessous de celui du système 1. 2. 4 + 1. 2. 6.

Le premier p. de sol. était un peu plus bas que celui de la combinaison pure 1. 2. 4.

Comme CHATTAWAY, ORTON et EVANS avaient obtenu l'isomère 1. 2. 4 à l'état pur, après une seule cristallisation du produit de la nitration, je supposais que le premier p. de sol. serait situé sur la branche 1. 2. 4 de la courbe de fusion 1. 2. 4 + 1. 2. 6: mais le pt. de sol. s'éleva après addition de l'isomère 1. 2. 6. Le pt. de sol. devait donc se trouver sur l'autre branche.

Le produit de nitration contenait donc beaucoup de l'isomère 1. 2. 6.

Le dosage du chlore donnait 16.56%; calculé pour le produit mononitré 16.53%.

Vu qu'il n'était pas vraisemblable, que le produit de nitration contenait justement des quantités équivalentes d'o-chloro-acétanilide inaltérée et de dinitro-chloracétanilide, le dosage du chlore indique que la nitration n'a donné que des produits mononitrés.

Ce fut seulement après quatre cristallisations dans de l'alcool, que j'obtins l'isomère 1. 2. 4 pur, du pt. de fus. de 143°; un essai de mélange donna aussi 143°. Evidemment Ch., O. et E. ont fait erreur; en outre, l'analyse quantitative (voyez p. 144) donna seulement 59% de 1. 2. 4.

Pour démontrer la présence de l'isomère 1. 2. 6 dans le produit de la nitration, je le cristallisai plusieurs fois dans de

l'éther, où l'isomère 1.2.6 est moins soluble que l'isomère 1.2.4.

Le produit ainsi obtenu avait le pt. de fusion de 194°; dans l'essai de mélange ce point ne changea pas.

La courbe de solidification des nitro-chloro-acétanilides isomères 1.2.4 + 1.2.6 et la méthode pour déterminer la teneur des isomères dans le produit de nitration de l'o chloro-acétanilide.

Les dérivés acétylés des nitro-o-chloroanilines se montrent résistants à la distillation dans le vide (1 m.m.).

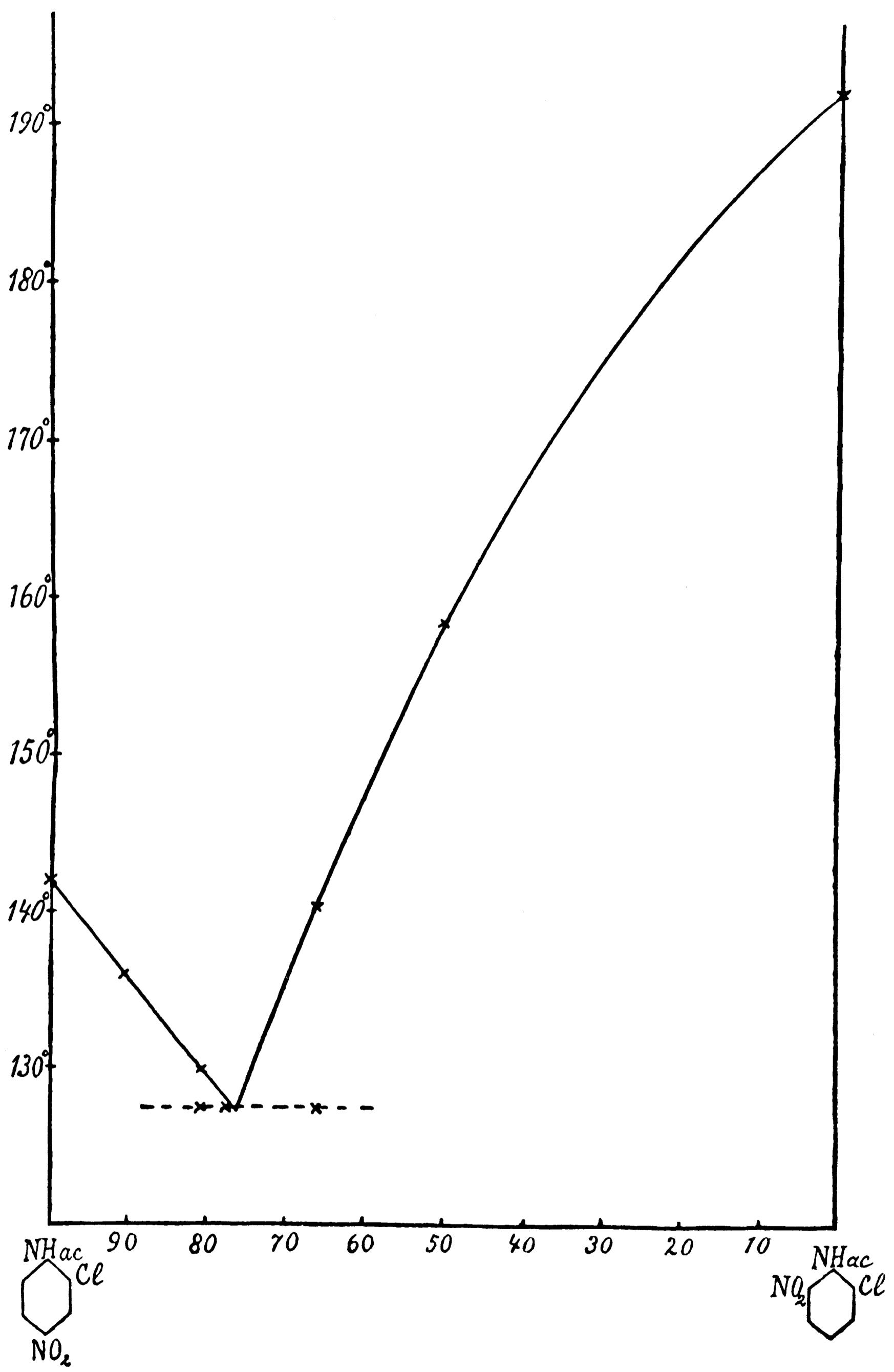
Le pt. de sol. de l'isomère 1.2.4. restait le même après quatre fusions, l'isomère 1.2.6 prit une couleur foncée par quelques fusions, mais ceci n'était pas un obstacle, car le pt. de sol. du produit de nitration se trouva de 50° plus bas.

Vu ces faits, il était inutile de saponifier le produit de nitration et d'analyser le mélange des chloro-nitro anilines; le dosage des isomères put être exécuté avec le produit de nitration lui-même.

Table III.

**Points de solidification du système des chloro-nitro acétanilides
1.2.4 + 1.2.6.**

Poids de 1.2.4 en %.	Pt. de sol initial.	Pt. de sol. final.
100 %	141.9°	
90.3 %	136.0°	
80.5 %	129.2°	127.5°
77.5 %	—	127.5°
66.0 %	140.5°	127.5°
50.0 %	158.5°	
100 %	192.2°	



Les mélanges contenant 50 et 60% de l'isomère 1.2.4 cristallisent très lentement; pour cette raison, j'ai pris pour leurs points de sol. initiaux les températures, auxquelles j'avais observé les premiers cristaux en amorçant avec un petit cristal.

Comme il était possible que le produit de la nitration contenait aussi la nitro-o-chloracétanilide 1.2.5., j'ai fait avec des mélanges artificiels les essais qui suivent, afin de me convaincre que dans ce cas aussi la méthode simplifiée de VAN DER LINDEN pût être employée.

Le pt. de sol. d'un mélange de 45.2% de 1.2.6. 45.2% de 1.2.4 et 9.6% de 1.2.5 était de 152.6°.

Le pt. de sol. d'un mélange de 45.2% de 1.2.6 et $45.2 + 9.6 = 54.8\%$ de 1.2.4 était de 152.9°.

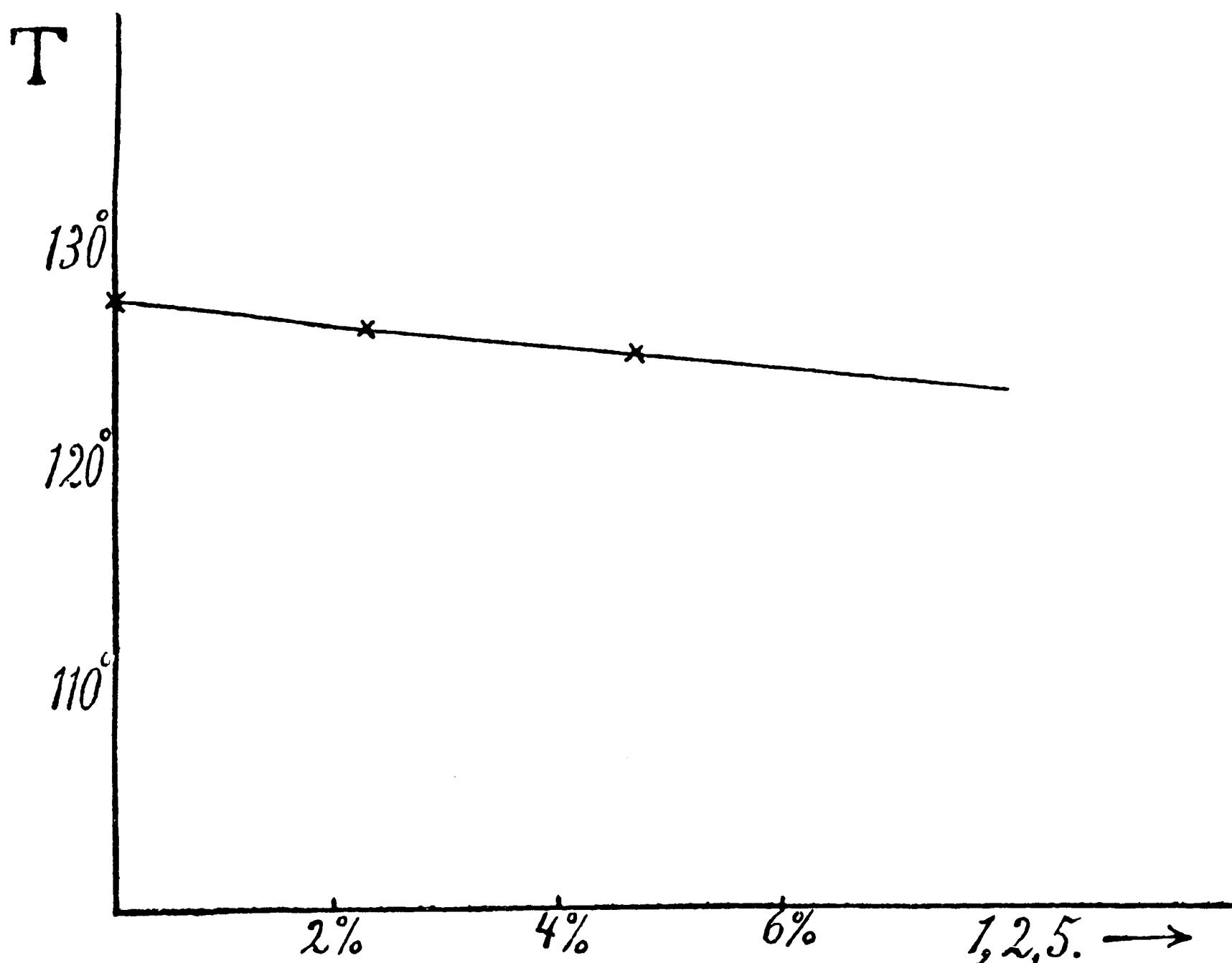
L'influence de 1.2.4 + 1.2.5 sur le point de fusion de 1.2.6 est donc la même que celle d'une même quantité de 1.2.4 seul.

La quantité de l'isomère 1.2.5 fut déterminée par l'abaissement du pt. eutect. 1.2.4 + 1.2.6 par des quantités croissantes de l'isomère 1.2.5.

Table IV.

Courbe ternaire des 2^e pt. de sol. donnant l'abaissement du point eutectique de 1.2.4 + 1.2.6 par 1.2.5
(1.2.5 + 1.2.4 pris = 100).

% 1.2.5	2 ^e pt. de sol.
0%	127.5°
2.3 %	126.5°
4.7 %	125.4°



Afin d'être sûr, que le deuxième pt. de sol. du produit de la nitration fût réellement le point eutectique de 1. 2. 4 + 1. 2. 6, j'ai déterminé aussi le pt. eutectique du système 1. 2. 4 + 1. 2. 5. Celui ci fut trouvé à 103,°5, tandis que nous verrons ci dessous (p. 144) que le point eutectique du produit de nitration était de 126,°5. Aussi, le produit de nitration ne peut être composé de 1. 2. 5 + 1. 2. 6, car son point de sol. s'élevait un peu après y avoir mélangé du 1. 2. 4.

Pour obtenir le produit de la nitration, la solution nitrique fut versée sur de la glace; le précipité fut filtré, lavé, séché et enfin distillé dans le vide (1 m.m.); mais contrairement à la méthode opératoire suivie dans les essais avec la p-chloro-acétanilide, le liquide acide ne fut pas épuisé par l'éther, des essais préliminaires m'ayant appris que l'on n'obtient par là qu'un résidu brun avec un point de

fusion entre 100 et 110°, c'est-à-dire une substance fort impure.

Il fallait donc prouver que cette manière d'opérer n'a pas une influence sensible sur la composition du produit de la nitration. Dans ce but 2.14 gr. d'un mélange artificiel, contenant 42% de 1. 2. 6 et 58% de 1. 2. 4, furent dissous dans 15 c.c. d'acide nitrique du poids spéc. 1.4, refroidis à—10°. Le mélange fut maintenu à—10° pendant 15 minutes, puis versé sur de la glace pilée: le produit fut alors gagné de la manière que je viens de décrire. Le pt. de sol. final n'était que de 0.1° trop bas; le premier pt. de sol. était de 149.8°, correspondant avec 42.3% de 1. 2. 6, donc une différence de seulement 0.3% avec le mélange original. En n'épuisant pas avec de l'éther, la relation o: p ne change donc pas pratiquement; cependant si le mélange contenait aussi une quantité de 1. 2. 5, cette dernière sera sans doute diminuée, parce que la même quantité des trois isomères est perdue et la teneur très faible en isomère 1. 2. 5 diminuera donc en proportion des autres isomères qui sont présents en grande quantité.

Expériences définitives.

Comme dans mes expériences avec la p-chloracétanilide, ici encore la composition du produit de la nitration dépendait beaucoup de la concentration de l'acide nitrique employé. Il me fallut exécuter une douzaine de nitrations, avant de trouver les conditions dans lesquelles il ne se forme que des produits mononitrés. Une durée plus longue de l'opération et l'emploi d'un acide moins concentré est préférable à une nitration accélérée avec un acide plus fort. Voici les données des résultats qui méritent le plus de confiance.

Première Expérience. 5. Gr. d'o-chloro-acétanilide furent nitrés avec 45 c.c. d'un acide nitrique du p.s. 1.495—150 (à 15°).

Température —10°. Durée de la nitration 2 heures 5

minutes. Rendement en produit de nitration 5.48 gr. ou 87% de la quantité calculée.

Pt. de sol. du produit de nitration 146.7°, correspondant à 39.5% de 1. 2. 6.

Prélevé 1.350 gr. du produit de nitration. Ajouté 0.250 gr. de 1. 2. 4.

Pt. eutect. 126.65° donc inférieur de 0.85° au pt. eutectique de 1. 2. 4 + 1. 2. 6.

Supposant que cet abaissement est causé par la présence de l'isomère 1. 2. 5, on a: quantité totale de 1. 2. 4 + 1. 2. 5 = $0.25 + \frac{60.5}{100} 1.35 = 1.067$. La quantité de 1. 2. 5 calculée

sur la quantité totale de 1. 2. 4 + 1. 2. 5 est donc 0.85. 2.3% = 1.955% (voir la table p. 141). Le pourcentage de 1. 2. 5 dans le produit de nitration est alors de

$$1.955 \times \frac{1067}{1350} = 1.5\% \text{ et celui de } 1.2.4 : 60.5 - 1.5 = 59.0\%.$$

La composition du produit de nitration trouvée dans l'expérience I est donc: 59.0% de 1. 2. 4, 39.5% de 1. 2. 6, et 1.5% de 1. 2. 5.

II^e. Expérience.

4 Gr. d'*o*-chloro-acétanilide furent nitrés avec 36 c.c. de l'acide nitrique p.sp. 1.50 (à 15°).

Température —10°. Durée de la nitration 2 heures.

Rendement en produit de nitration 4.3 gr. = 86% de la quantité calculée.

Premier Pt. de sol. 146.0°.

La quantité de 1. 2. 6 est donc 38.9%.

Prélevé 1.121 gr. du produit de nitration. Ajouté 0.300 gr. de 1. 2. 4.

Quantité totale de 1. 2. 4 + 1. 2. 5 = $0.3 + \frac{61.1}{100} 1.121 = 0.985$ gr.

Pt. eutectique 126.5° donc inférieur de 1.0° au pt. eutectique de 1. 2. 4 + 1. 2. 6.

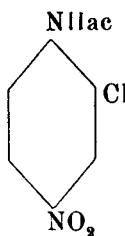
Le pourcentage de 1. 2. 5 calculé sur la quantité totale de 1. 2. 4 + 1. 2. 5 est donc 2.3% (voir la table p. 141).

La quantité de 1. 2. 5 dans le produit de nitration est alors $2.3 \times \frac{0.985}{1.121} = 2.0\%$.

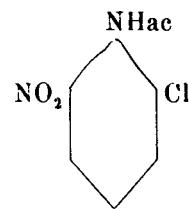
La quantité de 1. 2. 4 est $61.1 - 2.0 = 59.1\%$.

La composition du produit de nitration trouvée dans l'expérience II est donc: 59.1% de 1. 2. 4, 38.9% de 1. 2. 6 et 2% de 1. 2. 5.

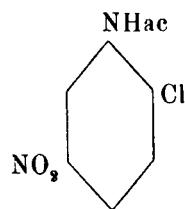
Prenant la valeur moyenne des deux essais, le résultat de la nitration de l'*o*-chloro-acétanilide à -10° est donc:



59.1% de 1. 2. 4.



39.2% de 1. 2. 6.



1.7% de 1. 2. 5.

Je tiens cependant à fixer l'attention sur le fait que la présence de l'isomère 1. 2. 5 est seulement déduite du point eutectique du produit de la nitration, qui était inférieur à celui d'un mélange pur de 1. 2. 4 + 1. 2. 6. J'avais l'intention de prouver sa présence par l'action du méthylate de sodium sur le produit de la nitration, car seul dans 1. 2. 5 l'atome de chlore sera mobile. Je regrette que mon départ du laboratoire ne m'a pas permis d'exécuter cet essai.

III. NITRATION DE M-CHLORO-ACÉTANILIDE.

Préparation de la m-chloro-acétanilide et des deux nitro-m-chloro acétanilides 1. 3. 4 et 1. 3. 4.

m-Chloro-acétanilide.

J'ai préparé la m-chloro-aniline selon les prescriptions de M. v. D. LINDEN¹⁾. Après l'avoir acétylée selon KAUFMANN, le produit fut cristallisé deux fois dans de l'alcool de 50% ; le pt. de sol. était de 76°.8 et ne s'éleva plus par une 3^e cristallisation ; pt. de fus. 79° en tube capillaire (BEILSTEIN et KURBATOW donnent 72°.5).

Nitro-chloro-acétanilide 1. 3. 4.

La nitration de la m-chloracétanilide fut exécutée selon la méthode de BEILSTEIN et KURBATOW²⁾; mais la séparation des deux isomères 1. 3. 4 et 1. 3. 6 qui se forment, réussit beaucoup mieux que par leur méthode, en employant du benzène qui ne dissout presque pas l'isomère 1. 3. 4 tandis que 1. 3. 6 y est très soluble.

40 Gr. du produit de la nitration (non saponifié) furent cristallisés dans 1400 c.c. de benzène. Ainsi j'obtins tout de suite la nitro-méta-chloracétanilide 1. 3. 4 à l'état pur, l'un point de fusion de 145°. (B. et K. donnent 141°—142°.)

Le pt. de sol. resta constant à 144° dans trois cristallisations dans de l'alcool de 50% et une distillation dans le vide (1 m.m.). La nitro chloro-acétanilide se présente en aiguilles jaunes.

Dosage de l'azote selon DUMAS.

221.2 m. gr. donnèrent 24.3 c.c. d'azote à 20° et 759 m.m.

Donc : trouvé 13.02 %. Calculé pour C₈H₇O₃N₂Cl: 13.06 %.

Nitro-chloro-acétanilide 1. 3. 6,

Quoique ce dérivé pût être obtenu du produit de nitration de la m-chloroacétanilide, j'ai préféré le préparer

¹⁾ Thèse Amsterdam 1911 p. 11; aussi ce Rec. 30, 317 (1911).

²⁾ A. 182, 105 (1876).

d'une autre manière pour être sûr qu'il fut exempt d'autres isomères.

Dans ce but, le m-dichlorobenzène fut nitré selon REIDING¹). Après quelques cristallisations, j'obtins le p-nitro-m-dichlorobenzène presque pur.

Cette combinaison fut traitée avec de l'ammoniaque alcoolique selon les prescriptions de KÖRNER²). En parties de 3 gr. le nitrodichlorobenzène fut chauffé pendant 8 heures à 180° avec 30 c.c. d'ammoniaque alcoolique 4 n. Le contenu des tubes fut versé dans de l'eau et cristallisé dans de l'alcool de 50 %. Pt. de fus. 123.5° (dans la littérature 126°.5). Le rendement était de 93 %.

Cette chloronitro-aniline fut alors acétylée selon BLANKSMA.

Le produit, cristallisé dans de l'alcool de 60 % et distillé dans le vide (1 m.m.), fondait à 119°; pt. de sol. 117.4°; ce point ne s'eleva pas par une deuxième purification.

Ce composé a l'inconvénient de prendre une couleur foncée après quelques jours, même quand il est mis dans un dessicateur à vide, quoique ceci retarde le procès. Avant de l'employer pour ce genre de recherches, il faut donc le distiller à nouveau dans le vide.

Dosage du chlore selon CARIUS, d'un échantillon fraîchement distillé : 148,6 mgr. donnèrent 97,5 mgr. AgCl.

Cl. trouvé 16.22%; calculé 16.53%.

Expériences provisoires et analyse qualitative du produit de nitration de la m-chloracétanilide.

La nitration fut exécutée exactement comme celle de l'isomère ortho. Pour démontrer le 1.3.6 dans le produit gagné, une partie du produit de nitration fut saponifiée en la faisant bouillir avec une lessive sodique caustique de 10 %; puis on distilla dans un courant de vapeur. La substance entraînée montrait un pt. de fus. de 126°, et dans l'essai de mélange de 127°.

¹) Ce Rec. 23, 369 (1904).

²) J. 1875, 351; aussi BEILSTEIN et KURBATON A. 182, 109 (1876).

La présence de l'isomère 1. 3. 4 fut démontrée en cristallisant le produit de nitration dans le benzène. Le produit obtenu fondait à 144°; après avoir été mêlé avec une quantité égale de chloro-nitro-acétanilide 1. 3. 4 pure, le pt. de fusion fut de 145°.

Parce qu'il était bien probable, que seulement ces deux isomères prennent naissance dans la dite nitration, je ne déterminai que la courbe de solidification. 1. 3. 4 + 1. 3. 6. En effet, une nitration provisoire confirma pleinement cette présomption; car le pt. eutectique du produit obtenu n'était inférieur à ce pt. des dérivés purs, que de 1.2°, quoique cette nitration ne fut pas intégrale. Après quelques tâtonnements, j'obtins un pt. eutectique qui n'en différait que de 0°.5.

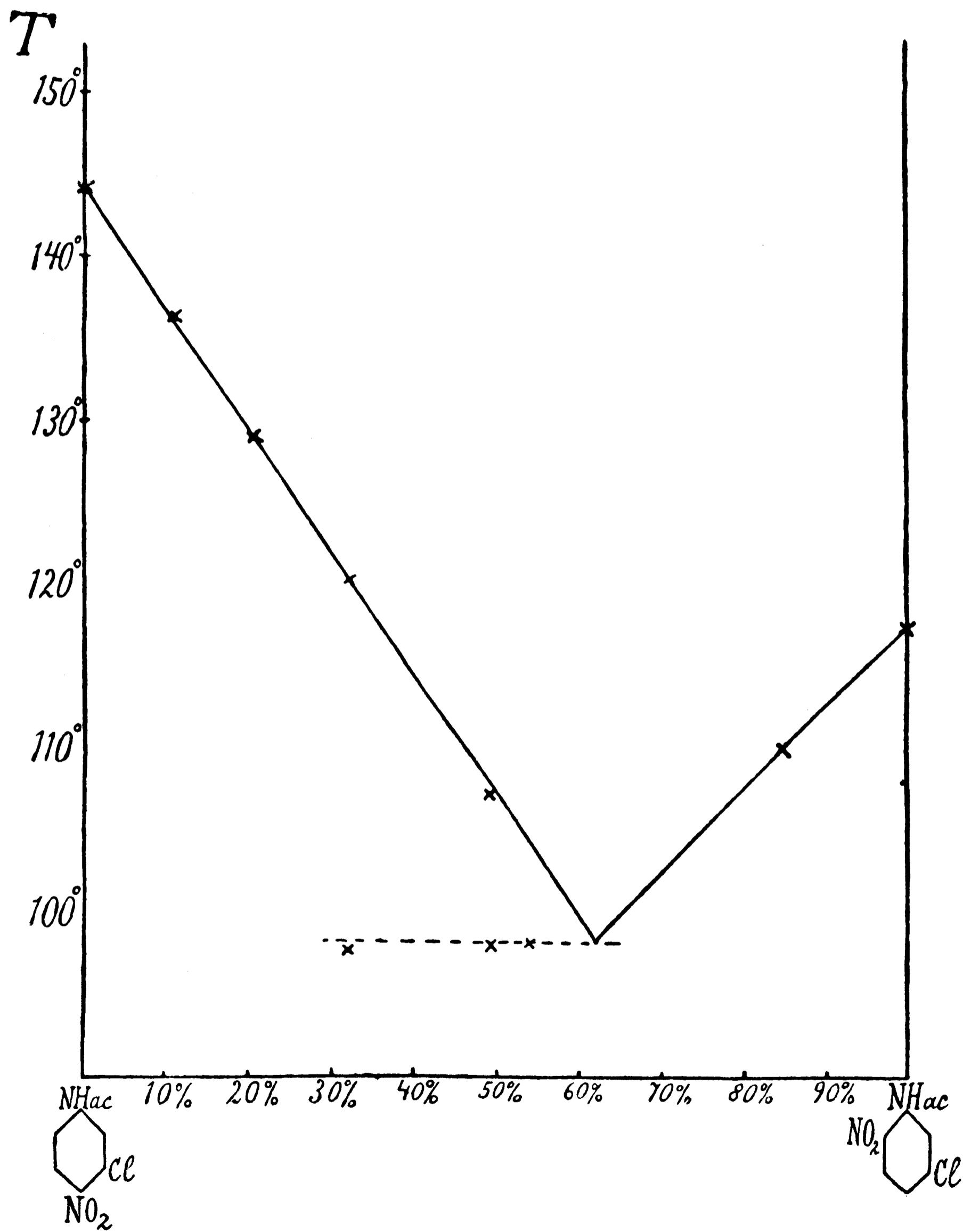
Courbe de fusion de 1. 3. 4 + 1. 3. 6 et méthode quantitative pour le dosage des isomères dans leur mélange.

Comme pour l'o-chloro-acétanilide, je ne saponifiai pas le produit de nitration, parce que les dérivés acétylés pouvaient être distillés sans décomposition dans le vide (1 m.m.); les pt. de sol. étaient faciles à déterminer.

Table V.

Chloro-nitro-acétanilide 1. 3. 4 + 1. 3. 6.

Poids de 1. 3. 6 en %	Premier pt. de sol.	pt. de sol final
0 %	144°.0	
10.8 %	136°.2	
20.8 %	129°.0	
32.1 %	120°.3	97°.8
49.6 %	107°.2	98°.0
54.0 %	—	98°.1
84.7 %	110°.1	
100 %	117°.4	



Les mélanges de 32.1 % et 49.6 % de 1. 3. 6 cristallisaient très lentement; pour leurs points de sol. j'ai pris les températures, auxquelles les premiers cristaux furent observés dans le liquide, déjà amorcé par un refroidissement précédent.

Ainsi que pour l'obtention du produit nitré dans mes essais précédents avec l'orthochloracétanilide j'ai filtré le produit de la nitration, et j'ai épuisé avec de l'éther la liqueur acide qui restait; mais encore ici, le résidu, restant après évaporation de l'éther, était très impur; il était semi-solide et brunâtre. Ce résidu, additionné au produit principal, causait un abaissement du point de sol. final de presque 3°, comparé au pt. eutectique 1. 3. 4 + 1. 3. 6. Dans mes essais ultérieurs, j'ai donc renoncé à cette extraction. Alors, le pt. eutectique du produit de nitration ne diffère guère que de 0°.5 du pt. eutec. 1. 3. 4 + 1. 3. 6. Cette différence ne doit pas être attribuée à la présence d'un troisième isomère, car l'isomère 1. 3. 6 se montrait instable. L'abaissement du pt. de sol. fin. fut causé par une faible décomposition de cet isomère et non par la formation d'un troisième isomère.

Pour démontrer que la composition du produit de nitration ne changea pas par la méthode employée, j'ai fait l'expérience suivante:

3 Gr. d'un mélange de 45 % de 1. 3. 6 et 55 % de 1. 3. 4 furent dissous dans 20 c.c. d'acide nitrique du p. s. 1.41 refroidis à —10°. Le mélange fut maintenu à —10° pendant 15 minutes, puis versé sur de la glace pilée. Le produit qui se séparait fut filtré, lavé, séché et distillé dans le vide (1 m.m.).

Le pt. de sol. final fut alors trouvé à 98°.1; c'est-à-dire égal au pt. eutectique 1. 3. 4 + 1. 3. 6; le pt. de sol. initial était de 111°.2 ce qui accuse une teneur en 1. 3. 6 de 44.3 %.

Ce n'est donc qu'une différence de 0.7 % avec le mélange original.

Expériences définitives.

Le hasard voulut que la concentration de l'acide nitrique, avec lequel j'avais commencé les nitrations, fut la meilleure pour obtenir un produit mononittré. Il ne restait plus qu'à fixer la durée de la nitration, afin d'obtenir un produit dont le pt. eutectique fut au maximum.

Expérience I.

4 Gr. de m-chloroacétanilide furent nitrés avec 32 c.c. d'acide nitrique 1.493 (15°).

Température —10°. Durée de la nitration une heure et 15 minutes. Rendement en produit de nitration 4.43 gr. = 87 % de la quantité calculée. Premier Pt. de sol.: 111°.5, ce qui indique 43.9 % de 1. 3. 6 et donc 56.1 % de 1. 3. 4.

Pt. eutectique 97°.65 donc inférieur de 0°.45 au pt. eutectique 1. 3. 4 + 1. 3. 6.

Expérience II.

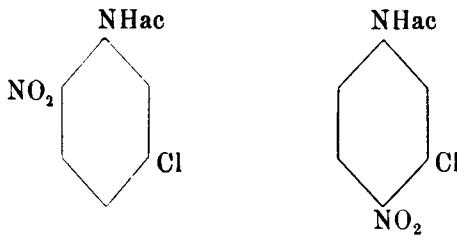
2.79 Gr. de m-chloroacétanilide furent nitrés avec 22 c.c., d'acide nitrique 1.493 (15°).

Température —10°. Durée de la nitration une heure et 15 minutes. Rendement 3.07 gr. = 87 % de la quantité calculée.

Premier Pt. de sol. 111°.0, correspondant à 44.5 % de 1. 3. 6 et 55.5 % de 1. 3. 4.

Pt. eutectique 97°.35 donc trop bas de 0°.65.

Prenant les valeurs moyennes obtenues dans ces deux essais, le résultat de la nitration de la m-chloroacétanilide à —10° est qu'il se forme:



44.2 % de 1. 3. 6. et 55.8 % de 1. 3. 4.

IV. NITRATION DE LA P-CHLORO-ANILINE DANS DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ.

Préparation de la p-chloro-aniline.

Le produit du commerce fut distillé dans un courant de vapeur, puis cristallisé deux fois dans de l'alcool de 50% et distillé enfin dans le vide (sous une pression de 1 m.m.).

Le point de sol. fut trouvé à 70°.5; il ne s'éleva plus par une seconde cristallisation et distillation.

Description de la nitration de la p-chloro-aniline et analyse qualitative du produit de nitration.

Pour cette nitration, j'ai suivi la méthode de CLAUS et STIEBEL (p. 128).

4 Gr. de p-chloro-aniline furent dissous dans 22 c.c. d'acide sulfurique du poids spéc. 1.84; en refroidissant à —20°, on y fit couler goutte à goutte un mélange de 1.7 c.c. d'acide nitrique du poids spéc. 1.52 et de 12 c.c. d'acide sulfurique du poids spéc. 1.84.

L'acide nitrique avait été décoloré avec de l'urée. Après une heure on versa sur de la glace pilée, on neutralisa avec de l'ammoniaque, on essora à la trompe et on lava avec de l'eau.

Je n'épuisai pas le filtrat et l'eau de lavage par de l'éther, ce qui aurait été nécessaire pour obtenir le produit de nitration tout entier.

Pour le dosage des isomères le produit séché fut distillé dans le vide (1 m.m.); ensuite le pt. de sol. fut déterminé. J'employai la courbe de solidification déjà décrite à la p. 130.

Afin de démontrer qualitativement la présence des deux chloronitranilines 1. 4. 2 et 1. 4. 3, j'ai traité le produit de la nitration avec un courant de vapeur, qui devait entraîner l'o-nitro-p-chloro-aniline; cependant, dans le distillat se trouvait seulement la m nitro-p-chloro-aniline, fondant à 101° et

dans un essai de mélange à 103°. Mais la présence de la nitro-p-chloraniline 1. 4. 2 fut démontrée en mêlant le produit de nitration avec cette substance; alors le pt. eutectique de ce mélange se confondait avec celui du système 1. 4. 2 + 1. 4. 3. Ceci exclut qu'une autre substance que les isomères 1. 4. 2 et 1. 4. 3 soit présente.

Pour démontrer que la composition du produit de nitration ne changea pas par la méthode opératoire, j'ai fait l'expérience suivante:

3 Gr. d'un mélange de 3 % ortho- et 97 % méta-nitro-p-chloro-aniline furent dissous dans 19 c.c. d'acide sulfurique p.s. 1.84 et maintenus à —20° pendant 25 minutes.

Je versai sur de la glace pilée et gagnai le produit de la même manière que dans les nitrations précédentes.

Premier Pt. de sol. 101.6, correspondant à 2.2 % d'ortho. C'est donc une différence de 0.8 % avec le mélange original.

Point eutectique 73°.6 = celui du système 1. 4. 2 + 1. 4. 3.

Expériences définitives.

Expérience I.

4 Gr. de p-chloro-aniline dissous dans 22 c.c. d'acide sulfurique furent nitrés avec un mélange de 2.1 cc. HNO₃, p.s. 1.5 + 12 c.c. H₂SO₄.

Température —20°. Durée de la nitration 1 heure 15 minutes. Rendement 4.9 Gr. = 91 % de la théorie.

Premier Pt. de sol. 101.85 (moyenne de deux valeurs) correspondant à 1.7 % d'ortho. Pt. eutect. 73°.6.

Expérience II.

4 Gr. de p-chloro-aniline dissous dans 20 c.c. H₂SO₄ furent nitrés avec 1.7 c.c. de HNO₃ 1.5 + 10 c. c. de H₂SO₄ 1.84.

Température —20°. Durée de la nitration 1 heure. Rendement 4.48 gr. = 83 % de la théorie.

Premier Pt. de sol. 101°.7 correspondant à 2 % d'ortho. Pt. eutect. 73°.6.

Expérience III.

4 Gr. de p-chloro-aniline dissous dans 20 c.c. H_2SO_4 furent nitrés avec 3.0 c.c. de HNO_3 , 1.5 + 10 cc. de H_2SO_4 1.84

Température -20° . Durée de la nitration 1 heure et 5 minutes. Rendement 4.8 gr. = 89 % de la théorie.

Premier Pt. de sol. $101^\circ.8$ correspondant à 1.8 % d'ortho.

Pt. eutect. 73.5, donc $0^\circ.1$ trop bas.

Prenant la valeur moyenne de ces trois essais, le résultat est donc que, dans la nitration de la p-chloro-aniline dans de l'acide sulfurique à -20° , se forment:

98.2 % de méta-nitro-para-chloro-aniline et

1.8 % d'ortho-nitro-para-chloro-aniline.

V. NITRATION DE L'ORTHO-CHLORO-ANILINE EN SOLUTION

SULFURIQUE.

Purification de l'o chloro-aniline.

Le produit de commerce (provenant de De HAËN) fut d'abord distillé dans un courant de vapeur; ensuite il fut distillé deux fois dans le vide (1 m.m.). Le point de sol. fut alors $-2^\circ.6$. Après une purification au moyen du pierate ¹⁾, ce point fut trouvé à $-2^\circ.5$. Je considérai donc la substance comme pure.

Préparation des nitro-o-chloranilines 1. 2. 4 et 1. 2. 5.

La première de ces combinaisons fut obtenue comme il est décrit à la p. 134. Elle fut cristallisée encore 4 fois dans de l'alcool de 50 %, ensuite distillée dans le vide. Son point de sol. était alors de $107^\circ.4$. Le composé, 1. 2. 5. préparé selon p. 135, fut encore deux fois cristallisé; puis distillé dans le vide. Le point de sol. était alors de $118^\circ.5$; il ne changea plus par la répétition de ces opérations. Le pt. de fusion en tube capillaire fut trouvé à 121° , tandis que CHATTAWAY, ORTON et EVANS ²⁾ donnent 117° .

Courbe binaire de fusion de 1. 2. 4 + 1. 2. 5.

¹⁾ Ce Rec. 30, 80 (1911).

²⁾ I. c.

Les points de solidification purent être très bien observés.

$\%$ 1. 2. 4.	Premier pt. de sol.	pt. eutect.
100.0	107°.4	
76.8	94°.2	
47.0	—	77°.2
23.0	105°.5	
11.2	112°.5	
0.0	118°.5	

Recherche qualitative des isomères dans le produit de nitration.

La nitration fut exécutée à —20° (voyez ci-dessous) et donnait tout de suite un produit très pur. Aussi la matière extraite du liquide acide aqueux avec de l'éther était très pure. Tous les deux montraient par leur pt. de fusion, qu'ils se composaient presque exclusivement de la nitro-o-chloraniline 1. 2. 5. La matière extraite fut ajouté au produit principal.

Pour le contrôle de la méthode, l'essai suivant fut encore exécuté. 2.47 Gr. d'un mélange de 2.8 % de 1. 2. 4 et 97.2 % de 1. 2. 5 furent dissous dans 19 c.c. d'acide sulfurique concentré et tenu pendant 25 minutes à —20°. La solution fut versée ensuite sur de la glace pilée et le produit regagné de la manière connue. Le premier pt. de sol. fut alors de 117.7°, le pt. eutect. de 77 2°, après avoir ajouté une quantité connue de la 1. 2. 4, correspondant avec celui de l'eutectique du système 1. 2. 4 + 1. 2. 5 à l'état de pureté.

Essais quantitatifs.

I. 4 Gr. d'o-chloraniline furent dissous dans 20 c.c. d'acide sulfurique p.spéc. 1.84. A la solution refroidie à —20°, on ajouta goutte à goutte un mélange de 1.7 c.c. d'acide nitrique p.spéc. 1.5 et 12 c.c. d'acide sulfurique p.spéc. 1.84. Durée de l'opération 1 heure 10 minutes.

Le produit gagné de la manière usuelle montrait un premier pt. de sol. de 118°.3, donc seulement inférieur de 0.2 à celui de l'isomère 1. 2. 5 pur.

Le rendement fut de 4.95 gr. = 92 % de la théorie. Les liqueurs aqueuses acides furent extraites par de l'éther.

Afin de déterminer le pt. eutectique, on ajouta à 0.6 gr. du produit de nitration 0.9 gr. de l'isomère 1. 2. 4. Alors ce point fut trouvé à 77°.1, c'est-à-dire seulement inférieur de 0°.1 au point eutectique de 1. 2. 4 + 1. 2. 5.

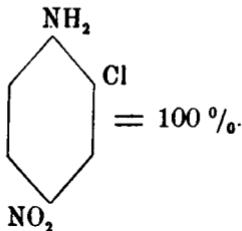
II. 4 Gr. d'ortho-chloraniline furent dissous dans 20 c.c. d'acide sulfurique p.sp. 1.84 et nitrés par addition de 1.7 c.c. d'acide nitrique p.spéc. 1.5 + 12 cc. d'acide sulfurique 1.84.

Température —20°. Durée de l'opération 1 heure. Rendement 4.83 gr. = 89 % de la théorie. Dans ce cas les liqueurs aqueuses acides furent neutralisées et extraites par de l'éther.

Premier pt. de sol. 118°.1, donc inférieur de 0°.4 à celui de 1. 2. 5 pur.

Pt. eutectique, après mélange de 0.55 gr. du produit de nitration avec 0.95 gr. de 1. 2. 5 : 77°.0.

D'après ces essais, il est évident, que le produit de nitration doit être considéré comme de la nitro-o-chloraniline pure:



VI. NITRATION DE LA MÉTA-CHLORANILINE EN SOLUTION SULFURIQUE.

Purification de la m-chloraniline.

L'échantillon de KAHLBAM fut distillé deux fois à 1 m.m. de pression. Le pt. de sol. était alors —10°.2 (corrigé). Il était parfaitement incolore.

Préparation des nitro-m-chloranilines 1. 3. 4 et 1. 3. 6.

La combinaison 1. 3. 4 acétylée correspondante, décrite à la p. 146 fut saponifiée en la chauffant avec quatre fois son poids d'acide sulfurique concentré à 110° pendant 10 minutes.

Après refroidissement on versa dans de l'eau, on filtra, lava, sécha et distilla dans le vide (1 m.m.). Le pt. de sol. fut alors trouvé à 157°.8; après cristallisation dans de l'alcool de 50 % et une nouvelle distillation dans le vide, il avait monté à 158°.4. La substance pouvait être considérée comme pure.

La nitro-m-chloraniline 1. 3. 6, obtenue par la méthode, décrite à la p. 146 fut cristallisée deux fois dans de l'alcool de 50 % et distillée dans le vide (1 m.m.) après chaque cristallisation. Le pt. de sol. était alors de 126°.5 et ne changea plus par la répétition de ces opérations.

Courbe binaire de fusion de 1. 3. 4 + 1. 3. 6.

Les points de sol. des mélanges furent faciles à déterminer. Par la décomposition facile de 1. 3. 6, qu'il a en commun avec son dérivé acétylé (voyez p. 147), la détermination du point eutectique exige un soin particulier. Dans la table ci dessous j'ai réuni les valeurs trouvées.

% 1. 3. 4	Premier pt. de sol.	pt. eutect.
0	126°.5	
9.8	120°.7	
21.3	113°.1	
29.4	106°.3	104°.9
44.9	116°.7	
53.8	127°.3	
61.0	133°.5	
68.4	138°.9	
100	158°.4	

Recherche qualitative des isomères dans le produit de nitration.

Pour avoir un produit convenable, il fallut nitrer à —30°; mais alors la nitration était loin d'être complète. Le produit fut gagné par la méthode usuelle, sans extraire les liquides acides aquieux. En le soumettant à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, l'isomère 1. 3. 6 distille, et est identifié par son pt. de fusion (159°) et par l'essai de

mélange. Le liquide qui restait après 3 heures dans le ballon distillatoire, donnait en refroidissant un dépôt cristallin, qui fut essoré à la trompe. Le pt. de fusion de cette substance était de 128°; elle est donc l'isomère 1. 3. 4, ce qui fut encore corroboré par l'essai de mélange.

Le pt. eutect. du produit de nitration était inférieur de 1.8° à celui du système 1. 3. 4 + 1. 3. 6.

Pour le contrôle, j'ai encore exécuté l'essai suivant: 4 gr. d'un mélange artificiel, contenant 60.2 % de 1. 3. 6 et 39.8 % de 1. 3. 4, furent dissous dans 50 c.c. d'acide sulfurique p. spéc. 1.84 et refroidi à —30°. Cette température fut maintenue pendant une demi-heure. Alors on versa le liquide sur de la glace pilée; le produit fut ensuite regagné de la manière usuelle. Son poids était de 3.7 gr. Le pt. eutect. fut trouvé à 104°.6; il n'avait donc pas subi d'altération. Par contre, le premier pt. de sol., déterminé après avoir mélangé des poids connus du produit regagné et l'isomère 1. 3. 4, accusait seulement 37.4 % de 1. 3. 4, par conséquent une différence avec le mélange primitif de 2.4 %, qui se perdent donc pendant les opérations nécessaires pour gagner le produit.

Essais quantitatifs.

I. 4 Gr. de m-chloro-aniline furent dissous dans 25 c.c. d'acide sulfurique p. spéc. 1.84 et refroidis à —30°. On y fit couler goutte à goutte un mélange de 1.5 c.c. d'acide nitrique p. spéc. 1.52, décoloré par de l'urée et 15 c.c. du même acide sulfurique. La température fut tenue à —30°. Durée de l'opération 1 heure 10 minutes. Rendement 2.2 gr. = 41 % de la quantité théorique.

Pour la détermination du premier pt. de sol. on préleva 0.878 gr du produit de nitration qui fut mêlé à 3.617 gr. de 1. 3. 4. Alors ce point fut trouvé à 134°.3, d'où l'on déduit une teneur de 35.5 % de 1. 3. 4 dans le produit de nitration.

Le point eutectique était de 103.0, c'est-à-dire 1°.9 au dessous de celui de 1. 3. 4 + 1. 3. 6.

II. 4 Gr. de m-chloro-aniline furent dissous dans 25 c.c.

d'acide sulfurique p. spéc. 1.84. La solution fut refroidie à -30° et on y introduisit goutte à goutte un mélange de 1.5 c.c. d'acide nitrique p. spéc. 1.52, décoloré par de l'urée, tandis que la température fut tenue à -30° .

Durée de l'opération une heure 15 minutes. Rendement 2.2 gr. = 41 % de la théorie.

Prélevé du produit de nitration 0.591.; ajouté 0.504 gr. de 1. 3. 4. Ce mélange montrait un premier pt. de sol. à $139^{\circ}.5$, d'où l'on déduit une teneur de 37.6 % de 1. 3. 4.

Le point eutectique fut trouvé à $103^{\circ}.1$, donc inférieur de $1^{\circ}.8$ à celui de 1. 3. 4 + 1. 3. 6.

Dosage d'azote dans le produit de nitration:

I. Prélevé: 0.2016 gr.; 27.58 c.c. d'azote de 10° press. bar. 760 m.m. N trouvé 16.3 %; calculé pour le dérivé mononitré 16.23.

II. Prélevé: 0.1700 gr.; 24.0 c.c. d'azote de 11° ; press. bar. 746.6 m.m. N trouvé 16.23 %; calculé pour le dérivé mononitré 16.23 %.

Ces dosages de N étant exacts, l'abaissement du point point eutectique indique, que le produit de nitration contient non seulement l'isomère 1. 3. 4 et 1. 3. 6, mais aussi l'isomère 1. 3. 5, ou l'isomère 1. 3. 5 + l'isomère 1. 3. 2.

La teneur moyenne des deux nitrations est 36.6 % de 1. 3. 4. La teneur corrigée est alors de $36.6 - 2.4\% = 39\%$.

La somme de 1. 3. 6 et 1. 3. 5 + 1. 3. 2 est donc 61 %, supposant que l'abaissement du pt. de sol. sur la branche 1. 3. 4 de la courbe 1. 3. 4 - 1. 3. 6 ne change pas en substituant une quantité de 1. 3. 6 par 1. 3. 5 et 1. 3. 2.

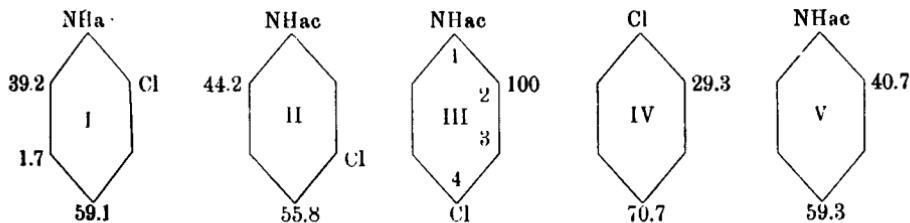
En évaluant à 2 % la quantité des isomères 1. 3. 5 + 1. 3. 2, au moyen de l'abaissement du pt. eutectique, la composition du produit de nitration à -30° de la m-chloraniline est donc:

59 % de 1. 3. 6, 39 % de 1. 3. 4 et 2 % de 1. 3. 5 + 1. 3. 2.

VII. CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.

A. Nitration des chloracétanilides.

Afin de calculer le rapport des vitesses de substitution que causent le chlore et le groupe acétylamido, nous disposons, d'après ce qui précède, des données suivantes.



Les nitrations des chloracétanilides ont été exécutées à -10° , celle du chlorobenzène à -30° et à 0° ¹⁾. En interpolant pour la température de -10° , on trouve le rapport des isomères indiqué dans le schéma IV. La nitration de l'acétanilide a été exécutée à 0° et à -20° ²⁾; mais la température a ici très peu d'influence sur le rapport des isomères. Par contre, il est très susceptible à une variation de la concentration de l'acide nitrique employé. En employant un acide de 80 %, le rapport des isomères à -20° était de 40.7 ortho : 59.3 para; pour un acide de 90 %, ces chiffres étaient de 23.5 : 75.5 (même température). La durée de l'opération fut pour l'acide de 80 % : 1 heure à 0° et 3 heures à -20° , avec des rendements de 92 % et de 75 % de la théorie. Pour l'acide de 90 %, la durée de l'opération fut de 20—27 minutes, avec un rendement de 92—94 % de la théorie (-20°). Il est donc évident que l'accélération de la réaction totale cause en même temps un changement assez considérable dans les vitesses partielles, avec lesquelles se forment les isomères ortho et para. On remarque ce même phénomène dans les nitrations d'autres substances qui sont exécutées à différentes températures. En élé-

¹⁾ Cf. HOLLEMAN, die direkte Einführung, etc. p. 67.

²⁾ B. 44, 716 (1911).

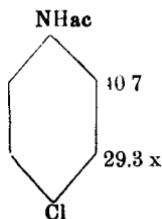
vant la température, la vitesse de la réaction est augmentée; mais en même temps, dans beaucoup de cas, le rapport dans lequel les isomères se forment, est varié.

Or, les chloracétanilides ne peuvent être nitrées avec un acide de 80 %; elles n'y sont pas attaquées.

Ce n'est qu'avec un acide de 91—94 % que la nitration nette fut possible, exigeant à —10° un temps de 2 heures pour le composé ortho, 1 heure 15' et 1 heure 30' pour les composés méta et para. Il faut donc employer pour le calcul le résultat donné dans le schéma V, obtenu en nitrant l'acétanilide avec un acide de 80 %, parce que alors la vitesse de la réaction est du même ordre que celle des chloro-acétanilides.

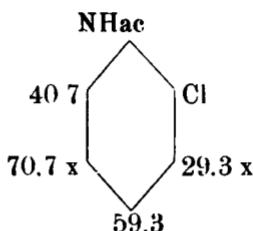
En regardant les schémas I—V, on s'aperçoit tout de suite que la vitesse de substitution causée par le groupe acétylamido doit être beaucoup plus considérable que celle, causée par le chlore. En effet, la substitution dans III exclusivement sur la place 2, ortho à NHAc, tandis que le chlore exige la formation d'environ 30 % de l'isomère ortho (schéma IV), le prouve déjà suffisamment. Ceci est corroboré par la nitration l'ortho-chloro-acétanilide où la place para, par rapport au chlore n'est prise que pour 1.7 % au lieu des 70 % qui sont occupés quand le chlore se trouve seul dans le noyau; tandis que les isomères ortho et para par rapport à NHAc se forment en quantités qui ne diffèrent pas beaucoup de celles qui sont obtenues avec l'acétanilide non substituée; la nitration de la méta-chloracétanilide donne lieu à la même remarque; l'influence du chlore y est faible.

En appelant x le rapport des vitesses, causées par NHAc et Cl, on a pour le dérivé para:



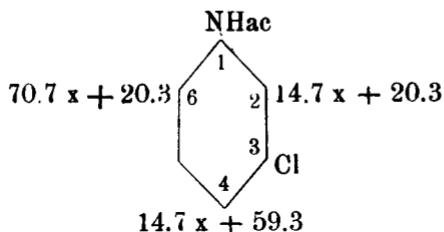
Donc $40.7 : 100 = 29.3 x : 0$, ce qui donne $x = 0$, c'est-à-dire la vitesse causée par le chlore est infiniment petite par rapport à celle causée par NHAc.

Pour le dérivé ortho on a



Sous l'influence du chlore il se forme donc $(70.7 + 29.3)x = 100x$ ce qui équivaut à 1.7. Il en suit $x = 1.7 \times 10^{-2} = 0.017$.

Le dérivé méta donna lieu au calcul suivant:



En nitrant la méta-chloracétanilide, l'hydrogène sur 2 n'est cependant pas substitué. L'action dirigée vers ortho de

NHAc est donc concentrée sur la place 6, et celle du chlore sur la place 4. On aura donc:

$$\frac{14.7x + 59.3}{55.8} = \frac{(70.7x + 20.3) + (14.7x + 20.3)}{44.2},$$

$$\text{ou } \frac{14.7x + 59.3}{85.4x + 40.7} = \frac{55.8}{44.2},$$

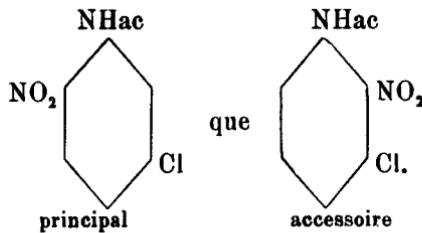
donc $x = 0.109$, valeur qui reste encore du même ordre, si on applique la méthode de calcul, employée dans le cas de nitration du m-chlorotoluène ¹⁾. Elle est donc beaucoup plus grande que celle qui est déduite de l'ortho-chloracétanilide. Il faut cependant observer que dans le cas présent, une grande variation de x ne cause qu'un petit changement dans la proportion des isomères 1.3.4 en 1.3.6. En effet, en supposant que $x = 0.01$, le calcul donne pour cette proportion 58.8 : 41.2 trouvé au lieu de 55.8 : 44.2 trouvé. La déduction de x du résultat de la nitration de la méta-chloracétanilide est donc assez incertaine, beaucoup plus que celle de l'ortho-chloracétanide

¹⁾ Ce Rec. 32, 317.

comme il est facile à concevoir. Les essais décrits dans ce mémoire ne permettent donc pas de calculer la valeur exacte de x . Cependant, en acceptant la valeur $x = 0.017$, le tableau suivant montre que les quantités calculées des isomères coïncident assez bien avec celles qui ont été trouvées :

		calculé	trouvé
para {	1. 4. 2	98	100
	1. 4. 3	2	—
méta {	1. 3. 4	58.5	55.8
	1. 3. 6	41.5	44.2
ortho {	1. 2. 4	5~.3	59.1
	1. 2. 5	1.7	1.7
	1. 2. 6	40.0	39.2

Il faut cependant observer que cette coïncidence est seulement acquise dans le cas du dérivé méta, en joignant les valeurs calculées pour les deux places ortho par rapport à NHac; car suivant la théorie, il doit se former aussi bien



Pour le moment il ne semble pas possible d'expliquer pourquoi cette dernière combinaison ne se forme pas.

En tout cas, il est certain que la force dirigeante de NHac est beaucoup plus considérable que celle de Cl. Tandis que ces forces sont du même ordre pour CH₃, et pour les halogènes, celle de NHac la surpasse de beaucoup. Dans l'ordre des vitesses de substitution

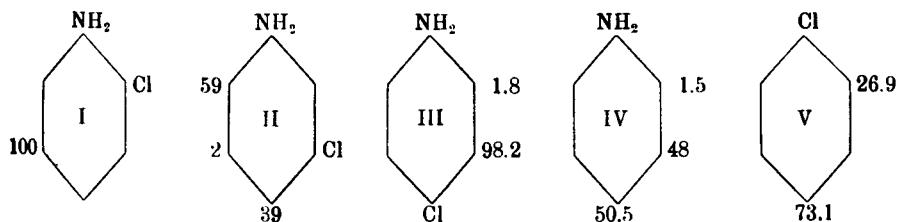


il y a donc un saut brusque entre NH₂ et les halogènes.

Probablement OH sera du même ordre que NH₂. Il en suit que dans tous les composés C₆H₄ {^{Hlg}_{CH₃}} l'introduction d'un troisième substituant aura lieu à toutes les quatre places qui sont encore disponibles ¹⁾, tandis que dans les composés C₆H₆ {^{NHAc}_{Hlg}} ou C₆H₄ {^{NHAc}_{CH₃}} un troisième substituant doit se placer presque exclusivement à ortho et para par rapport à NHAc. Ceci est prouvé dans ce mémoire pour les composés C₆H₄ {^{NHAc}_{Cl.}} Les données de la littérature ²⁾ le font entrevoir aussi pour les toluidines.

B. Nitration des chloranilines en solution sulfurique.

Les essais sur cette réaction, décrits dans ce mémoire peuvent être résumés dans les schémas I—III.



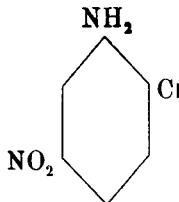
En dissolvant l'aniline dans de l'acide sulfurique concentré, le groupe NH₂ dirige un nouveau substituant vers les places méta et para; pour le groupe nitro, dans les proportions données par IV ³⁾ en nitrant à —20°. Les substituants qui dirigent un nouveau substituant vers méta causent en général une vitesse de substitution beaucoup plus lente que ceux, dirigeant celui-ci aux places para et ortho. Celà se retrouve pleinement dans le cas qui nous occupe ici. En effet, dans II nous n'avons que peu de

¹⁾ Ce qui est prouvé par WIBAUT pour les chlorotoluènes.

²⁾ Voyez HOLLEMAN, die direkte Einführung von Substituenten etc. p. 363, 449.

³⁾ B. 44, 710 (1911).

substitution à la place 5 mais les substituants entrent presque exclusivement aux places 4 et 6 qui sont sous l'influence du chlore. La vitesse causée par le chlore doit donc surpasser celle causée par NH₂. Dans les cas I et III NH₂ et Cl se soutiennent dans leur action, de sorte

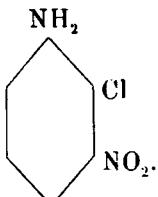


que dans I le produit

doit être le pro-

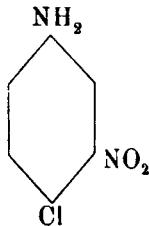
duit principal. Une chose à laquelle nous ne nous attendions cependant pas, c'est qu'il ne se forme pas

le composé



Aussi est-il évident que dans

la nitration de III le composé



doit se former

presque exclusivement.

Un calcul du rapport x est encore plus incertain ici que dans le cas précédent; les valeurs de x calculées pour méta et para diffèrent beaucoup; dans le cas de l'-o-chloro-aniline le calcul n'est même pas possible.

Amsterdam 3 Mai 1916.

*Laboratoire de chimie organique
de l'Université.*

(Reçu le 4 Mai 1916).

L'influence de l'acide borique sur la conductibilité d'
quelques acides bibasiques.

PAR M.M. J. BÖESEKEN et P. E. VERKADE.

M. BÖESEKEN ayant trouvé que la conductibilité électrique des acides α -hydroxylés ou α -cétoniques est éminemment augmentée par l'addition de l'acide borique¹⁾, il nous a semblé intéressant d'étudier la conduite de l'acide oxalique vis à vis de cet acide. Car l'acide oxalique peut être envisagé comme acide α -hydroxylé ou comme acide α -cétonique (dont les groupes carbonyles sont peut-être partiellement hydratés²⁾) et l'acide borique doit donc exercer une influence positive.

Quant aux acides malonique, succinique, etc., l'influence que l'acide borique exercerait sur la conductibilité électrique de ces acides ne pouvait pas être prévue. Le seul des acides β -hydroxylés que nous ayons examiné soigneusement jusqu'à présent est l'acide β -hydroxy-butyrique³⁾; sa conductibilité électrique est fortement diminuée par l'addition d'acide borique. Cependant quelques *glycols*, comme le nitrotricarbinolméthane⁴⁾, la pentaérythrile⁵⁾, etc. (*qui contiennent tous plusieurs groupes hydroxyle dans la position β*) mon-

¹⁾ Ce Rec. **35**. 211 et 313 (1915).

²⁾ ibid. **35**. 309 (1916).

³⁾ ibid. **35**. 217 (1915).

⁴⁾ ibid. **34**. 110 (1915).

⁵⁾ ibid. **30**. 392 (1911).

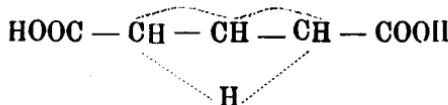
trent une influence positive très prononcée. C'est pourquoi il est encore possible que l'acide malonique, étant plus ou moins hydraté (et possédant alors *trois paires* de groupes hydroxyle dans la position β)



formera une combinaison complexe avec l'acide borique.

La formation d'une telle combinaison avec les termes homologues de l'acide malonique est improbable, parce qu'en général les anneaux heptatomiques, octatomiques, etc. sont très instables.

Pendant ses recherches sur l'acide glutaconique ¹⁾ M. VERKADE a démontré que la structure la plus probable de cet acide est la suivante:



Un des atomes d'hydrogène se trouve donc en même temps sous l'influence de deux atomes de carbone (α - et γ) formant pour ainsi dire „un anneau tétratomique”; les groupes carboxyle peuvent se placer alors au même côté ou aux côtés opposés de cet „anneau”. Comme nous l'indiquerons ultérieurement, dans le premier cas la distance entre les groupes carboxyles serait très petite, de sorte qu'une réaction entre ces groupes et l'acide borique (c. à d. formation d'un produit d'addition) ne serait pas exclue. Pour cela nous avons étudié la conduite de l'acide glutaconique vis à vis de l'acide borique, en même temps que celle de quelques autres acides non-saturés, comme l'acide maléique et l'acide fumrique.

Toutes les déterminations ont été faites à 25°.0. La concentration de l'acide borique était toujours 0.5 mol.; sa conductibilité spécifique était 2.7×10^{-5} .

¹⁾ Versl. Koninkl. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam **24**. 955 et 1527 (1915);

Acide oxalique¹⁾ recristallisé plusieurs fois dans de l'eau pure.

La conductibilité électrique de cet acide est extraordinairement grande; par conséquent de petites différences ne peuvent pas être observées exactement. C'est pourquoi deux séries d'observations ont été exécutées, dont les valeurs obtenues ont été corrigées graphiquement.

Conc.	Cond. spéc.	+ 0.5 mol. H ₃ BO ₃		Diff.	
		calculée	trouvée		
0.1 mol.	1977×10^{-5}	1980	2207	$+ 227 \times 10^{-5}$	Les valeurs obtenues montrent, qu'il y a une action positive.
0.075	1605	1608	1782	+ 174	Les différences ne sont pas cependant proportionnelles à la concentration comme avec quelques acides hydroxylés).
0.05	1195	1198	1301	+ 103	L'acide oxalique se place donc plutôt à côté de l'acide pyruvique ³⁾ .
0.045	1106	1109	1193	+ 84	
0.04	1014	1017	1081	+ 64	
0.035	913	916	967	+ 51	
0.03	810	813	850	+ 35	
0.025	699	702	729	+ 27	
0.02	575	578	598	+ 20	
0.015	445	448	459	+ 11	
0.01	302	305	307	(+ 2)	
0.005	150	153	152	(- 1)	

Acide malonique, produit de KAHLBAUM, recristallisé dans un mélange d'éther anhydre et d'essence de pétrole.
P. de f. 102°.

Ici nous avons étudié des solutions beaucoup plus concentrées (jusqu'à 1.0 mol.). Cependant les résultats sont

$\frac{1}{6}$ mol.	593×10^{-5}	596	596	± 0	
$\frac{1}{2}$	411. ⁶	414. ²	411. ⁸	$- 2.4 \times 10^{-5}$	
$\frac{3}{4}$	281. ⁶	284. ³	281. ⁸	- 2. ⁵	
$\frac{1}{3}$	189. ⁹	192. ⁶	188. ⁰	- 4. ⁶	
$\frac{5}{6}$	125.8	128.7	124.4	- 4.3	
$\frac{1}{12}$	81.6	84.3	80.6	- 3.7	

douteux; tantôt la conductibilité électrique du mélange était un peu plus grande, tantôt un peu plus petite que

¹⁾ Les observations sur l'acide oxalique ont été faites par M. ADÈR.

²⁾ Ce Recueil 35, 317 (1915).

³⁾ Ibid. 35, 313 (1915).

celle de la solution de l'acide pur. En tout cas ces différences sont encore plus petites que celles qui peuvent être causées par le mode opératoire employé.

Pour les solutions plus diluées, nous avons trouvé une influence négative, quoique insignifiante (voir tableau).

Acide succinique, produit pur de KAHLEBAUM, recristallisé dans de l'eau. P. de f. 188—189° (A).

Conc.	Cond. spéc.	+ 0.5 mol. H ₃ BO ₃		Diff.	Abaissement en %
		calculée	trouvée		
$\frac{1}{24}$ mol.	60.7×10^{-5}	63.4	56.9	-6.5×10^{-5}	10.7 %
$\frac{1}{18}$	42.5	45.2	39.9	-5.3	12.5
$\frac{1}{96}$	29.6	32.3	27.9	-4.4	14.8
$\frac{1}{192}$	20.7	23.4	19.5	-3.9	18.8

Acide glutarique, échantillon de la collection de l'Ecole technique supérieure, recristallisé dans un mélange d'éther et d'essence de pétrole. P. d. f. 97°.5 (A).

$\frac{1}{24}$ mol	51.6×10^{-5}	54.3	47.9	-6.4×10^{-5}	12.4 %
$\frac{1}{18}$	36.3	39.0	34.0	-5.0	13.8
$\frac{1}{96}$	25.7	28.4	(24.0)	(-4.4)	(17.1) ?
$\frac{1}{192}$	17.9	20.6	16.8	-3.8	21.2

Acide adipique, produit très pur, préparé par M. CHR. VAN LOON dans ce laboratoire et recristallisé plusieurs fois dans de l'eau. P. d. f. 154°.

$\frac{1}{24}$ mol.	45.8×10^{-5}	48.5	42.6	-5.9×10^{-5}	12.9 %
$\frac{1}{18}$	32.0	34.7	30.2	-4.5	14.1
$\frac{1}{96}$	22.4	25.1	21.3	-3.8	17.0
$\frac{1}{192}$	15.7	18.4	14.9	-3.5	22.8

Acide maléique. L'acide employé était un produit pur de KAHLEBAUM; il fut purifié par distillation sous pression ordinaire. L'acide obtenu après hydratation de l'anhydride fondait à 135° (A).

Ici les résultats furent les suivants:

Conc.	Cond. spéc.	+ 0.05 mol. H ₃ BO ₃		Diff.	Abaissement en %
		calculée	trouvée		
$\frac{1}{2}$ mol.	1350×10^{-6}	1353	1276	-77×10^{-6}	5.7%
$\frac{1}{8}$	882	885	826	- 59	6.7
$\frac{1}{2}$	560	563	523	- 40	7.1
$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	207.3	210.0	193.6	-- 16.4	7.9
$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	117.0	119.7	108.9	- 10.8	9.2

Acide fumrique, produit pur de KAHLBAUM, recristallisé dans de l'eau. P. de f. $\pm 200^\circ$ (A).

$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$ mol.	223.7×10^{-6}	226. ^a	204. ^b	$-21.^\circ \times 10^{-6}$	9.8%
$\frac{1}{8}$	151. ^a	154. ^b	138. ^a	- 15.7	10.3
$\frac{1}{6}$	102.6	105.3	98.8	- 11.5	11.2
$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	68.0	70.7	62.4	- 8.3	12.2

Acide glutaconique. Cet acide a été préparé selon les indications de von PECHMANN¹⁾ et BLAISE²⁾ après recristallisation dans un mélange d'éther anhydre et de benzène, il fondait à 136—138°. (A).

$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$ mol.	98.2×10^{-6}	100.9	90.6	-10.3×10^{-6}	10.5%
$\frac{1}{8}$	68.6	71.3	63.5	- 7.8	11.3
$\frac{1}{6}$	47.5	50.2	44.2	- 6.0	12.6
$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	32.5	35.2	30.3	- 4.9	15.1

Un échantillon de l'acide, préparé suivant la méthode de CONRAD et GUTHZEIT³⁾, donnait des résultats tout à fait analogues.

D'abord il faut fixer l'attention sur le fait que la conductibilité électrique du mélange de l'acide bibasique et de l'acide borique est calculée, *en additionnant* celle de la solution de l'acide pur et celle d'une solution demi-mol. de l'acide borique (27×10^{-6}). *Les valeurs obtenues ainsi*

¹⁾ Ann. 261. 157 (1891); Ber. 24. 3250 (1891).

²⁾ Bull. (3) 29. 1013 (1903).

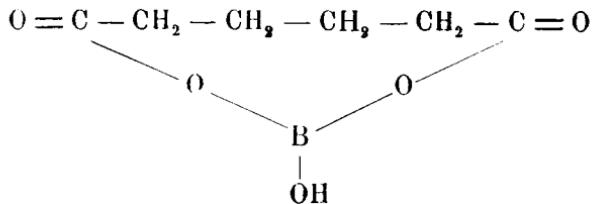
³⁾ Ann. 222. 253 (1883); Ber. 15. 2881 (1882) etc.

sont trop grandes, car la dissociation électrolytique d'une substance est diminuée par l'addition d'une autre substance ayant un ion commun (ici l'ion H) avec la première. Cependant la plupart des acides, étudiés par nous, sont relativement faibles et l'influence mutuelle de ces acides et de l'acide borique ne sera donc que petite. Pour les acides plus forts (acides malonique, — maléique et — fumarique), la différence entre les conductibilités calculées et trouvées sera un peu plus petite que celle, déduite dans les tableaux précédents.

Tous les acides étudiés dès à présent (à l'exception des acides oxalique et malonique) montrent une influence négative très prononcée. Pour l'acide succinique cela avait déjà été constaté par MAGNANINI¹⁾, pendant ses recherches sur le changement de la conductibilité électrique des solutions de divers corps par l'addition de l'acide borique.

Dans les molécules de l'acide fumrique, les groupes carboxyle sont situés aux côtés opposés du „plan de liaison double”; une coopération entre ces deux groupes et l'acide borique (menant à la formation d'une combinaison complexe) est donc très improbable.

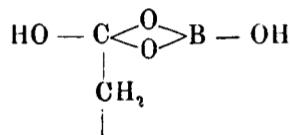
De même pour l'acide adipique (et l'acide glutarique), la formation d'un sel complexe ne peut pas être acceptée, car nous savons qu'en général des anneaux de neuf (ou de huit) atomes ne se forment que très difficilement.



Cependant il était encore possible que nous nous trouvions

¹⁾ Atti dell. Acad. Giaenia di Sc. Nat. à Catania Vol V. Série 4a (Voir Ph. Ch. 11. 281 (1893)).

ici en présence d'une réaction entre un groupe carboxyle hydraté et l'acide borique, p.e.:



Jamais des réactions de cette sorte n'ont été constatées pendant les recherches antérieures:¹⁾ c'est pourquoi nous pouvons écarter cette possibilité.

Il reste donc à chercher une autre explication pour la diminution considérable que montre la conductibilité électrique des solutions de ces acides, en ajoutant de l'acide borique aux solutions. Dans les pages suivantes, nous proposons une explication péremptoire, qui peut être appliquée à tous ces acides bibasiques, montrant une diminution pareille.

L'expression de la loi de KOHLRAUSCH, concernant la conductibilité électrique de la solution d'un électrolyte quelconque, est:

$$\mu_v = \alpha (\mu_K + \mu_A).$$

$$\left. \begin{array}{l} \mu_v = \text{conductibilité moléculaire à la concentration: } \frac{1}{v} \text{ mol} \\ \alpha = \text{degré de dissociation.} \\ \mu_K, \mu_A = \text{conductibilité équivalente du kation, et de l'anion.} \end{array} \right\}$$

Quand on ajoute à une solution aqueuse de ce genre un non-électrolyte, le milieu dans lequel se trouve la substance dissociée est changé: par conséquent la conductibilité électrique doit être changée aussi. Cela a été prouvé par HARTLEY, THOMAS et APPLEBEY²⁾ pour les solutions de LiCl dans des mélanges d'eau et de pyridine; par GREEN³⁾ pour des électrolytes dissous dans de l'eau sucrée de concentration variée, etc.

¹⁾ Voir MAGNANINI: loc. cit.

²⁾ Soc. 93. 538 (1908).

³⁾ Ibid 93. 2023. 2049 (1908).

Maintenant à cet égard l'acide borique possède une certaine analogie avec le glucose ou la pyridine: toutes ces substances sont des électrolytes très faibles; p.e. il a été trouvé pour:

$$\begin{array}{l} \text{0.5 mol. acide borique: } K = 27 \times 10^{-6} \\ \text{1.0 mol. } \alpha\text{-glucose : } K = 6 \times 10^{-6} \end{array} \quad ^1)$$

C'est pourquoi nous supposons que la diminution de la conductibilité électrique de tous ces acides, causée par l'addition de l'acide borique, doit être attribuée à un changement du milieu; car le changement du milieu causera:

- a* un abaissement du degré de dissociation *a*
- b* une diminution des conductibilités équivalentes μ_x et μ_A .

Quoique le rapport entre ces constantes ne soit pas encore définitivement fixé, il est bien sûr qu'il en existe un entre la conductibilité équivalente, le rayon de l'ion (supposé qu'il est sphérique!) et la viscosité de la solution.²⁾

Quant au rayon de l'ion, celui-ci peut être modifié par un changement de leur „solvatation” (ou hydratation). De ces solvatations nous n'avons encore qu'une connaissance très limitée, mais il est probable que la différence entre la solvatation des ions dans une solution aqueuse et celle dans une solution de l'acide borique sera environ la même pour tous les acides étudiés pendant cette recherche.

D'un autre côté, la viscosité de toutes les solutions employées est à peu près égale, soit à celle de l'eau pure, soit à celle d'une solution demi mol. de l'acide borique. Nous avons déterminé la viscosité de cette solution pour la température de 25°.0; celle de l'eau pure étant 1.00, nous avons trouvé ici **103.5**. Il y a donc une différence de **3.5%**. (Détermination de M. J. VAN GIFFEN).

¹⁾ BÖSEKEN: Ber. **46**, 2612 (1913).

²⁾ Pour la littérature voir: VERKADE: Ce Rec. **35**, 82 (1905).

De tout cela il suit que la relation:

$$\frac{\mu_K (\mu_A) \text{ dans une solution aqueuse}}{\mu_X (\mu_A) \text{ dans une solution d'acide borique}}$$

doit être à peu près la même pour tous les acides.

Quant au degré de dissociation α , sa valeur est spécifique pour l'électrolyte dissous et le milieu dans lequel il se trouve. Cependant nous ne pouvons pas nous attendre à ce que le changement relatif de α , causé par l'addition de l'acide borique, soit très différent pour les divers acides, étudiés par nous, parce qu'ils ne montrent pas de différences très considérables dans leur constitution. Les relations entre les constantes de dissociation resteront à peu près les mêmes.

Donc aussi la relation:

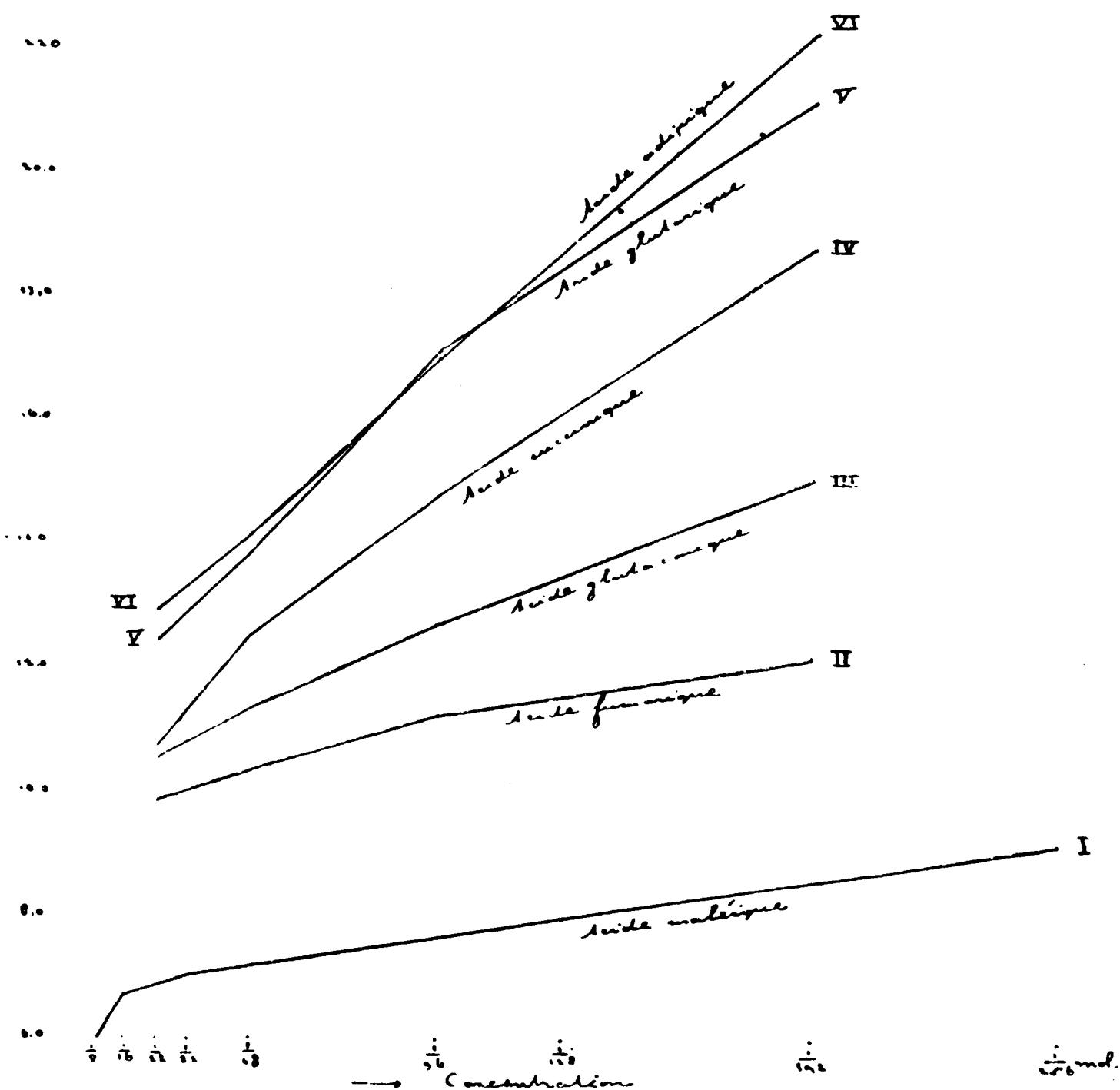
$$\frac{\mu_V \text{ dans une solution aqueuse}}{\mu_V \text{ dans une solution d'acide borique}}$$

ne montrera pas de grandes déviations pour les divers acides.

En acceptant que toute la différence, trouvée entre la conductibilité électrique calculée, et celle déterminée par voie expérimentale, doit être seulement attribuée aux changements de α , μ_K et μ_A de l'acide pour soi, nous avons calculé l'abaissement en pourcents de la conductibilité spécifique¹⁾ de toutes les solutions de l'acide pur, causé par l'addition d'acide borique.

Les résultats de ces calculs ont été réunis dans la dernière colonne des tableaux précédents. De plus nous avons tracé des courbes qui indiquent le rapport entre cet abaissement en pourcents et la concentration des solutions des acides divers.

¹⁾ Si les concentrations sont les mêmes la conductibilité spécifique peut être remplacée par la conductibilité moléculaire.

Viscosité et concentration

Ces chiffres et ces courbes nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

1. Comme il a été prévu ci-dessus, la diminution n'est pas très différente pour les divers acides. Elle varie p.e.:

pour la concentration $\frac{1}{2} \text{ mol.}$ de 7—13 %.

" " " $\frac{1}{2} \text{ mol.}$ " 9—22 % etc.

2. L'abaissement est très important. La différence entre les viscosités des deux sortes de solutions n'étant que de 3.5 %, c'est donc le degré de dissociation qui est influencé aussi considérablement par l'addition de l'acide borique: c.à.d. l'acide borique exerce une influence très grande sur le pouvoir dissociant de l'eau. Peut-être est-ce l'accumulation des groupes OH dans la molécule de l'acide borique (groupe qui se trouve aussi dans la molécule de l'eau) qui est cause de ce phénomène.

3. Comme nous l'indiquent les courbes, la diminution en pourcents est la plus grande pour l'acide adipique et la plus petite pour l'acide maléique. De tous les acides examinés, le premier est l'acide le plus faible, tandis que le dernier possède la constante de dissociation la plus grande. En effet il semble exister une relation entre la diminution de la conductibilité électrique et la constante de dissociation de l'acide:

	K^{ss}	$\frac{1}{2} \text{ mol.}$	$\frac{1}{8} \text{ mol.}$	$\frac{1}{9} \text{ mol.}$	$\frac{1}{16} \text{ mol.}$
acide fumarique	9×10^{-5}	9.8 %	10.3 %	11.2 %	12.2 %
, glutaconique	1.76×10^{-5}	10.5	11.8	12.6	15.1
, succinique	$6.52 \times ,$	10.7	12.5	14.8	18.8
, glutarique	$4.71 \times ,$	12.5	13.8	(17.1)	21.2
" adipique	$3.77 \times ,$	12.9	12.1	17.0	22.3

Les constantes de dissociation qui peuvent être déduites de nos déterminations (voir tableaux) sont en général toutes d'accord avec celles d'OSTWALD¹⁾ (pour l'acide fumarique) et de VOERMAN²⁾ (pour les acides succinique et glutarique) mentionnées dans le tableau précédent. Seulement pour l'acide adipique, nous avons calculé:

$$K^{ss} = 3.26 \times 10^{-5} (\mu \propto 377),$$

tandis que VOERMAN donne la valeur $K^{ss} = 3.77 \times 10^{-5}$.

Une telle relation n'est pas étonnante; l'acide le plus fort, c. à d. l'acide qui est le plus dissocié, sera le moins influencé par l'addition d'une même quantité d'acide borique.

4. Pour tous les acides, les solutions diluées sont plus influencées par l'acide borique que les solutions concentrées.

¹⁾ Ph. ch. 3. 174 (1889).

²⁾ Ce Rec. 23. 265 (1904).

Il semble donc qu'une diminution de $\pm 10 - 20\%$ de la conductibilité électrique est la diminution normale, causée, dans les solutions de ces acides, par une quantité d'acide borique de 3.101 grammes pour 100 c.c. de solution ($\frac{1}{2}$ mol. H_3BO_3).

Une même diminution de la conductibilité spécifique peut être déduite des résultats, obtenus avec l'acide β -hydroxybutyrique¹⁾.

Maintenant il saute directement aux yeux que la diminution causée par les solutions de l'acide malonique est beaucoup plus petite; elle est à peu près = 0. Il est donc très probable *que cet acide forme avec l'acide borique une combinaison complexe.*

Pour l'acide oxalique, la formation d'une telle combinaison est très évidente, car ici la conductibilité électrique est considérablement augmentée.

Donc, dans la série des acides bibasiques, ce ne sont que les acides malonique et oxalique qui donnent des combinaisons avec l'acide borique.

L'acide oxalique se conduit en quelque sorte comme l'acide pyruvique.

Finalement, nous voulons fixer l'attention sur une corrélation remarquable entre la formation de complexes de plusieurs acides avec l'acide borique et le pouvoir réducteur et dissolvant de ces acides vis-à-vis du dioxyde de manganèse²⁾. M. SÖHNGEN trouva que les acides cités à gauche dans le tableau suivant, dissolvaient le per oxyde de manganèse; tandis que les acides à droite se montraient tout à fait indifférents.

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ N. L. SÖHNGEN Centr. Blatt f. Bacteriologie, Paras. und Inf. **40** 550 (1914), Chem. Weekbl. **11**, 240 (1912); voir aussi ce Rec. **35**, 216 (1915).

acide <i>oxalique</i>	acide <i>formique</i>
" <i>malonique</i>	" <i>acétique</i>
" <i>lactique</i>	" <i>propionique</i>
" <i>malique</i>	" <i>butyrique</i>
" <i>tartrique</i>	" <i>valérique</i>
" <i>citrique</i>	" <i>heptylique</i>
" <i>glycérique</i>	" <i>capronique</i>
" <i>glycolique</i>	" <i>succinique</i>
" <i>glyconique</i>	" <i>fumarique</i>
" <i>pyruvique</i>	" <i>mellithique</i>
" <i>maléique</i>	" <i>sulfurique</i>
" <i>salicylique</i>	" <i>phosphorique</i>

Avec la seule exception de l'acide maléique, tous ces acides réducteurs forment des combinaisons complexes avec l'acide borique; les acides indifférents vis-à-vis du peroxyde de manganèse, ne montrent pas un tel phénomène¹⁾.

Il est donc très probable, que ces acides commencent par former un produit additionnel avec le dioxyde (ou plutôt avec le sesquioxide) de manganèse, [qui subit ensuite une oxydation et une réduction intramoléculaire], et que les mêmes groupes hydroxyle qui s'emparent de l'acide borique se lient à l'oxyde de manganèse.

Nous nous proposons de continuer nos recherches afin de confirmer cette supposition.

Delft, 4 Juin 1916.

*Laboratoire de Chimie organique de l'École
technique supérieure.*

Reçu par la Rédaction le 6 Juin 1916).

¹⁾ Mesurés par nous à cet égard sont seulement les acides succinique et fumarique; sur les acides aliphatiques, MAGNANINI (loc. cit.) a publié quelques observations.

**Sur la formation de méthylglyoxal et de formaldéhyde
dans la glycolyse.**

PAR M. B. J. SJOLLEMA et *Mme* A. J. H. KAM.

L'intérêt porté à la chimie de la fermentation alcoolique et prouvé par plusieurs recherches des dernières années, peut être attribué en partie sans aucun doute d'une part au fait que la démolition des sucres dans l'organisme animal se fait très probablement de la même façon que la fermentation alcoolique, du moins quant aux transformations premières; d'autre part à la connexion intime existant entre la démolition des sucres et la synthèse de l'albumine, selon les recherches de F. EHRLICH.

Depuis 1904 l'attention s'est fixée surtout sur le méthylglyoxal et sur l'acide pyruvique, comme produits intermédiaires dans la glycolyse. Ce sont principalement NEF¹⁾, BüCHNER et MEISENHEIMER²⁾ et WOHL³⁾ qui admettent la formation du méthylglyoxal. La conception que le méthylglyoxal est d'importance dans la démolition des sucres est soutenue aussi par WINDAUS et KNOOR⁴⁾ et défendue notamment par NEUBERG.

NEUBERG et ses collaborateurs⁵⁾ déduisent de leurs expé-

¹⁾ Ann. der Chemie **335**, p. 247, (1904).

²⁾ Ber. d. D. Ch. Ges. **38**, p. 620. (1905).

³⁾ BIOCHEM ZS. **5**, p. 45. (1907).

⁴⁾ Ber. d. D. Ch. Ges. **38**, p. 1166, (1905).

⁵⁾ Ibid. **44**, p. 2477, (1911); **46**, p. 2225, (1913); BIOCHEM. ZS. **31**, **32**, **36**, **37**, **47**, **51** et **5**; (1911—1913).

riences que non seulement le méthylglyoxal, mais aussi l'acide pyruvique, jouent un rôle très important dans la fermentation alcoolique.

On se représenterait le plus facilement cet acide prenant naissance de son aldéhyde — le méthylglyoxal —, quoiqu'il puisse se produire aussi par oxydation de l'acide lactique ou par perte d'eau de l'acide glycérique, ainsi que E. ERLENMEYER l'a démontré.

NEUBERG admet la naissance de méthylglyoxal aux dépens de glucose, sans formation antérieure de trioses. Le glucose céderait d'abord 2 moléc. d'eau sous formation de l'aldol du méthylglyoxal. WOHL au contraire pense que la molécule de glucose se sépare en une moléc. de méthylglyoxal et une moléc. de glycérose. Ce dernier en cédant de l'eau fournirait une seconde moléc. de méthylglyoxal. Un triose se produirait donc intermédiairement.

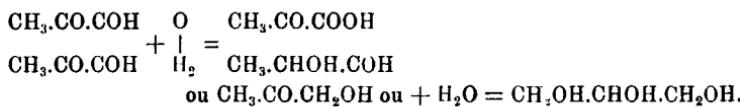
Les raisons qui font attribuer par NEUBERG un rôle prépondérant à l'acide pyruvique sont les suivantes: En premier lieu cet acide subit facilement et rapidement une fermentation par différentes sortes de levure (aussi facilement que le glucose et plus facilement que les trioses). Une fermentation, dite exempte de sucre, avec de l'acide pyruvique pur¹⁾ et de la levure, démontrait la formation de CO₂ et d'alcool; au contraire on n'a pas réussi jusqu'à présent à produire une fermentation alcoolique avec le méthylglyoxal, ni par la levure vivante, ni par le suc exprimé de la levure. En second lieu cet acide doit donner l'acétaldéhyde, en perdant CO₂ (par la carboxylase-l'enzyme de la levure) et cet aldéhyde a été démontré plusieurs fois comme produit de la fermentation. Dans la fermentation de l'acide pyruvique pur, il se forme en grande quantité.

En outre l'acide pyruvique serait la cause de la production dalanine dans l'organisme animal (foie) et pourrait

¹⁾ Ber. d. Ch. Ges. **46**, p. 2225, (1913).

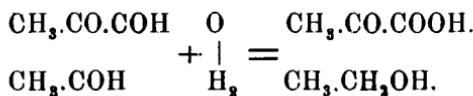
servir comme source de carbone et d'énergie dans la synthèse de l'albumine (F. EHRЛИCH).

NEUBERG pense que, dans la formation et la transformation de l'acide pyruvique, la réaction de CANNIZARRO jouerait un rôle significatif. Selon cette réaction deux molécules de méthylglyoxal donneraient 1 moléc. d'acide pyruvique, et en même temps 1 moléc. d'aldéhyde lactique, 1 moléc. d'acétol (l'alcool de l'acide pyruvique) ou 1 moléc. de glycérine.



$$\text{ou } \text{CH}_3.\text{CO.CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{OH}.$$

L'acétaldéhyde formée de l'acide pyruvique par l'action du carboxylase (enzyme de la levure), sous perte de CO_2 , fournirait avec une molécule de méthylglyoxal, par la réaction de CANNIZARRO, une moléc. d'alcool éthylique et une moléc. d'acide pyruvique.



WINDAUS et KNOOP interprètent la formation de méthylimidazol aux dépens de glucose et d'oxyde de zinc ammoniacal ²⁾, observée par eux, en admettant aussi la formation de méthylglyoxal.



Cette observation explique la synthèse des dérivés de l'imidazol (histidine) dans la nature.

Outre la formation de méthylglyoxal, il faut admettre ici celle de l'aldéhyde formique qui est admise aussi par BÜCHNER, MEISENHEIMER et SCHADE ²⁾. Ils déduisent de la formation d'acide formique aux dépens de fructose en

¹⁾ Ber. d. D. Ch. Ges. **38**, p. 1166. 1905).

²⁾ Ibid. **39**, p. 4217, (1906).

solution alcaline et en présence de H_2O_2 , que sans le H_2O_2 , il se formerait de la formaldéhyde au lieu d'acide formique. Cette opinion est corroborée par le fait qu'ils ont observé dans leurs expériences un dégagement d'hydrogène, qui se produit aussi dans l'oxydation de la formaldéhyde en solution alcaline avec production d'acide formique.

Ils supposent que dans des conditions normales il se forme aux dépens du méthylglyoxal, de la glycérinaldéhyde, qui se sépare en trois moléc. de formaldéhyde.

Cependant la formaldéhyde, pas plus que le méthylglyoxal, n'ont été démontrés ni isolés comme produits de la glycolyse.

Le fait qu'on n'a pu ni déceler ni isoler ces substances, et d'autres qu'on considère comme des produits intermédiaires de la glycolyse, est la cause du peu de certitude acquise encore quant aux réactions chimiques dans la démolition des sucres.

Il nous semble de grande importance d'examiner directement au moyen des substances que l'on suppose être des produits intermédiaires, s'ils donnent les réactions chimiques admises, sur lesquelles se fondent les hypothèses.

Si en effet ces réactions se passent comme on l'avait admis, l'hypothèse se confirme considérablement. Surtout pour des substances comme le méthylglyoxal, qui peuvent réagir de différentes manières, une telle confirmation est de rigueur¹⁾.

Ces considérations nous ont fait exécuter les recherches qui vont être communiquées. Nous avons examiné si la synthèse du méthylimidazol a lieu effectivement en mettant ensemble du méthylglyoxal, de la formaldéhyde et de l'oxyde de zinc ammoniacal. Nous avons opéré aussi avec la dioxy-acétone avec ou sans addition de formaldéhyde, dans le but de

¹⁾ NEUBERG admet que le méthylglyoxal peut réagir en 8 formes monomoléculaires au moins et en plusieurs formes polymoléculaires (tautomères et hydrates). Voir p. 15 de sa monographie: Die Gährungsvorgänge und der Zuckerumsatz der Zelle. Jena 1913.

rechercher si la signification de ce triose est jugée dans les dernières années, à bon droit moins grande qu'auparavant¹⁾ et de contrôler l'opinion admise par NEUBERG²⁾ que la dioxyacétone en solution alcaline se transforme facilement et rapidement en méthylglyoxal. Il tire cette conclusion des expériences dans lesquelles l'osazone du méthylglyoxal se formait aux dépens de dioxyacétone et de phénylhydrazine, lorsqu'il chauffait ces substances additionnées de 10% d'ammoniaque pendant 5 heures dans un flacon bouché, ou lorsqu'il ajoutait 1 c.c. de phénylhydrazine et 0.5 gr. de dioxyacétone à une solution bouillante d'un gramme de soude cristallisée dans 25 c.c. d'eau.

Dans l'une de nos expériences, sur la transformation de la dioxyacétone en méthylglyoxal, la liqueur contenait de l'ammoniaque de 20% et un excès d'hydroxyde de zinc. Dans une autre, nous ajoutâmes un excès d'hydrate d'hydrazine à la dioxyacétone, de sorte que la réaction était très alcaline. Ces deux expériences furent effectuées à la température ordinaire. Ni dans l'un ni dans l'autre cas, la dioxyacétone ne se conduisit comme le méthylglyoxal, dans des conditions identiques il se formait des substances différentes. Tandis que le méthylglyoxal avec la formaldéhyde et l'oxyde de zinc ammoniacal dépose immédiatement la combinaison zincique du méthylimidazol, confirmant par là l'explication donnée par WINDAUS et KNOOP de leur condensation en imidazol du glucose, la formation de la combinaison zincique se passe très lentement, ainsi qu'avec le glucose, quand la dioxyacétone est employée au lieu du méthylglyoxal. La formation de l'imidazol avec la dioxyacétone, tant dans la présence que dans l'absence de formaldéhyde, n'est d'importance qu'après quelques jours.

Nous n'avons donc pu confirmer l'assertion de NEUBERG quant à la transformation facile et rapide mentionnée ci-

¹⁾ Voir e.a. BUCHNER & MEISENHEIMER, Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung. Ber. d. D. Ch. Ges. **45**. p. 1633. (1912).

²⁾ Biochem Zs. **71**. p. 144 (1915).

dessus; elle semble avoir lieu seulement à plus haute température ou être favorisée par la phénylhydrazine. Nos expériences nous laissent des doutes sur son importance dans les conditions régissant les organismes vivants et par conséquent aussi sur le rôle considérable que jouerait dans les procès de la nature le rapport génétique entre ces deux substances. Quoiqu'il n'ait pas été décidé que la dioxyacétone n'ait que peu de signification dans la glycolyse, il faut pourtant signaler qu'elle est moins apte à des réactions que le méthylglyoxal; ce que nous trouvâmes aussi par égard à la thio-urée, qui se condense facilement avec le méthylglyoxal, mais non pas avec la dioxyacétone.

Le produit de condensation obtenu par la thio-urée et le méthylglyoxal fondait à 163°, contenait $\pm 22\%$ d'azote et $\pm 25\%$ de soufre. Faute de substance, il n'a pas été examiné plus amplement et nous n'avons donc pu constater s'il se transforme en méthylimidazol par l'action de l'acide azotique.

Nos expériences avec le méthylglyoxal, la formaldéhyde et l'oxyde de zinc ammoniacal, donnant immédiatement le méthylimidazol, confirment non seulement l'opinion que le glucose en solution alcaline produit le méthylglyoxal, mais nous donnent le droit d'admettre qu'il se forme en même temps de la formaldéhyde, ce qui est d'importance pour l'explication des réactions chimiques dans la glycolyse.

Comme la dioxyacétone se conduit de la même façon que le glucose, ce triose se transforme donc lentement aussi en méthylglyoxal et en formaldéhyde.

Ainsi qu'il sera mentionné ci-après, la dioxyacétone fournit avec de l'acide sulfurique d'environ 32% à la température ordinaire un produit de polymérisation ou de condensation, fournissant une substance réductrice (sucre) par ébullition avec un acide dilué.

Préparation de la dioxyacétone et du méthylglyoxal.

La dioxyacétone employée dans nos expériences a été obtenue par voie biologique, d'après la méthode de

BERTRAND¹⁾; donc par oxydation de la glycérine, au moyen d'acétabacter xylinum (bactérie du sorbose)²⁾.

Nous avons très bien réussi à obtenir de cette manière la dioxyacétone cristallisée, mais après quelques inoculations répétées, les bactéries semblaient affaiblies ou dégénérées et il n'y avait plus moyen d'obtenir la dioxyacétone cristallisée, probablement parce qu'une partie de la glycérine n'avait pas été transformée.

Pour la préparation du méthylglyoxal, nous sommes partis de la dioxyacétone préparée de la manière indiquée. La méthode de PINKUS³⁾ (distillation avec de l'acide sulfurique dilué 1:5) fut modifiée par addition de sulfate d'aluminium, de manière à augmenter le rendement.

Avec une petite quantité de dioxyacétone, nous avons déterminé le rendement sans et après addition du sulfate.

Pour ces distillations nous nous sommes servis de petits ballons à distillation fractionnée de grandeur égale, pourvus de tubes abducteurs placés à la même hauteur. La distillation se fit simultanément et avec la même rapidité sur 0.8 gr. dioxyacétone et 8 c.c. d'acide sulfurique (1:5), tandis que 3.2 c.c. furent recueillis. Dans l'une des expériences 0.5 gr. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ furent ajoutés. Pour le dosage du méthylglyoxal, distillé avec de l'eau, nous y ajoutâmes un excès de semicarbazide dissoute dans l'acide acétique faible, puis après quelque temps nous l'avons centrifugé; ce que nous avons répété encore deux fois, après avoir ajouté aux deux précipités des quantités égales d'eau; finalement les deux précipités ont été séchés à 105° et pesés.

Le résultat fut: 0.7972 gr. de semicarbazone dans l'expérience avec $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 0.6554 gr. dans celle sans sulfate.

Si nous admettons que la quantité dissoute de la bisse-

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. 8^e Série 3, p. 253. (1904).

²⁾ M. le Prof. BEIJERINCK à Delft a bien voulu nous faire parvenir une culture de cette bactérie, nous lui présentons ici nos remerciements réitérés.

³⁾ Ber. d. D. Ch. Ges. 31, p. 36.

micarbazone du méthylglyoxal est insignifiante, l'expérience $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nous apprend que $\pm 50\%$ de la quantité employée de dioxyacétone ont été transformés en méthylglyoxal et 40 % environ dans l'autre.

En continuant la distillation, on obtient en ajoutant de l'eau encore une quantité considérable de méthylglyoxal, que nous n'avons pas dosée.

La bissemicarbazone du méthylglyoxal, recristallisée par de l'eau bouillante, avait le point de fusion de 256° ; $\pm 257^\circ$ a été indiqué¹⁾. Le distillat donna très distinctement la réaction indiquée par NEUBERG c. à d. une coloration rouge par le nitroprussiate de sodium et NaOH, puis violette par l'acide acétique.

Nous avons préparé encore la méthylglyoxime, d'après les indications de HARRIES et TURK²⁾, en ajoutant les quantités calculées de chlorhydrate d'hydroxylamine et de NaHCO_3 , à une solution aquueuse de méthylglyoxal et en évaporant à moitié dans le vide. Par le repos, l'oxime se dépose et, après recristallisation dans l'eau, elle fond à 155° ; 153° a été indiqué.

Afin de les concentrer, les liquides, obtenus par distillation avec de l'acide sulfurique dilué, furent d'abord évaporés à 30° — 35° jusqu'à $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{4}$ de leur volume, à l'aide d'une trompe, quelquefois dans un ballon à distillation fractionnée selon WÜRTZ; ensuite ils furent évaporés à la température de 25° — 30° dans le vide d'une pompe à huile de GERYKE, en refroidissant le récipient avec de l'acide carbonique solide et de l'alcool, jusqu'à ce qu'il se formât un sirop ou une masse solide vitreuse. Même de cette manière, on ne put éviter qu'une partie du méthylglyoxal ne passât dans la distillation.

Ne l'ayant pas purifié, nous ne pouvons garantir la pureté absolue de notre produit.

¹⁾ Biochem. Zs. **71**, p. 150. (1915).

²⁾ Ber. d. D. Ch. Ges. **38** p. 1633 (1905).

Comme nous l'avons déjà dit, nous avons obtenu un produit insoluble de condensation ou de polymérisation de la dioxyacétone.

Tachant de modifier la méthode de PINKUS, afin de diminuer la perte de méthylglyoxal, causée e. a. par la carbonisation pendant la distillation et par la volatilisation avec de l'eau dans la concentration, nous traitâmes \pm 5 gr. de dioxyacétone avec un H_2SO_4 , obtenu en mélangeant 2 gr. d'acide sulfurique concentré et 4 c.c. d'eau, dans l'intention de dissoudre ensuite dans de l'éther le méthylglyoxal formé, soit à la température ordinaire, soit par chauffage. La dioxyacétone se dissolvait complètement dans l'acide sulfurique, mais, au bout de quelques heures, la masse s'était solidifiée. Après un lavage avec de l'alcool absolu, le résidu formait une masse solide, incolore, qui se dissout un peu dans l'acide acétique, se colore par chauffage sans fondre cependant, car à 290° il n'y avait pas de fusion nette. Ce produit ne se colore pas avec de l'iode; en le faisant bouillir avec de l'acide sulfurique dilué, il donne une solution qui réduit la liqueur de Fehling. En le chauffant avec de la soude caustique diluée, on obtient une solution brune. Provisoirement cette substance n'a pas été examinée plus amplement.

Préparation de méthylimidazol par le méthylglyoxal et la formaldéhyde.

A 208.5 gr. d'une solution aqueuse contenant 14.9 gr. de méthylglyoxal, selon le dosage par la semicarbazide, on ajoute 17.6 gr. d'une solution aqueuse de formaldéhyde de 35 %, puis de l'oxyde de zinc ammoniacal en partie en solution limpide, principalement sous forme de lait. Aussitôt il se forme beaucoup de précipité, qui est traité de la manière indiquée par WINDAUS et KNOOP pour la préparation du méthylimidazol avec le glucose.

Il est dissous dans de l'acide acétique faible et décomposé par H_2S . Le ZnS est séparé par filtration et la liqueur

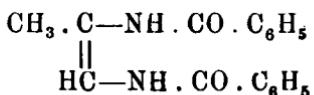
évaporée dans le vide jusqu'à volume très réduit. Au résidu on ajoute beaucoup de K_2CO_3 , puis on épouse par de l'éther. L'oxalate de la base est précipité au moyen d'une solution éthérée d'acide oxalique; le poids monta à 7.55 gr. Recristallisé dans de l'alcool de 96 %, l'oxalate fond à 205°. Il est, comme on le verra plus tard, identique à celui que WINDAUS et KNOOR ont obtenu du glucose.

Dans le liquide, provenant de la filtration du sel de zinc susdit, il se forma de nouveau un sel de zinc qui, traité comme le précédent, fournit aussi un oxalate (en quantité de 3.75 gr.) qui, après deux recristallisations dans de l'alcool de 96 %, fondit à 195°.

Un dosage d'azote, selon DUMAS, fournit 18.3 %, tandis que l'oxalate d'imidazol en contient 17.72 et celui du méthylimidazol 16.28 %. Il pourrait donc être l'oxalate imparsfaitement pur de l'imidazol, mais nous ne l'avons pas examiné plus en détail.

Afin de confirmer que l'oxalate du pt. de f. 205° est en effet identique à celui de WINDAUS et KNOOP, nous en avons préparé le méthylimidazol lui-même¹⁾ en le traitant avec une lessive potassique de 1 : 1, K_2CO_3 et de l'éther. L'éther abandonna la base comme substance cristallisée, très hygroscopique du pt. de f. 55°.5 (56° a été indiqué). Nous en avons préparé le picrate, fondant à 160°, ainsi que l'indiquent WINDAUS et KNOOP. L'analyse fournit 38.66 % C et 3.3 % H; calculé 38.59 et 2.9 %. Pour l'azote (DUMAS) il fut trouvé 22.5 %, calculé 22.51 %.

Nous avons encore préparé la dibenzoylpropène diamine



¹⁾ Ce méthylimidazol fut préparé le premier par GABRIEL et PINKUS (Ber. d. D. Ch. Ges. 26 p. 2205. 1893) avec la mercaptane de l'aminocétone et l'acide rhodanhydrique. Ils ne réussirent pas à l'obtenir cristallisé. JOWETT et POTTER (J. Ch. S. 83 p. 464) l'ont séparé à l'état solide.

en décomposant l'oxalate par la soude caustique, en filtrant et en ajoutant lentement du chlorure de benzoyle à la solution filtrée. La masse qui se sépara, fut lavée à l'eau, puis dissoute dans de l'alcool bouillant, filtrée et précipitée par l'addition d'un égal volume d'eau. Après recristallisation dans de l'alcool de 50 %, elle se déposa en de longues aiguilles du pt. de f. 142°. C'est aussi le pt. de f. indiqué par WINDAUS et KNOOP pour le dérivé benzoylique obtenu avec la base elle-même.

De plus l'azotate du méthylimidazol fut préparé en décomposant le picrate avec de l'acide azotique de 10 % et en enlevant par de l'éther l'acide picrique libéré. La liqueur incolore fut évaporée presque à siccité et le résidu séché dans un dessicateur sur de la chaux, finalement il fut lavé avec un mélange d'alcool et d'éther (1 : 2). Le pt. de f. était 103°.5, tandis que GABRIEL et PINKUS indiquent 110°, le même qu'ont trouvé WINDAUS et KNOOP. Finalement nous avons préparé le sel d'or. Le pt. de f. était 200°, c. à. d. le même qu'ont trouvé les auteurs mentionnés.

La concordance de la base, de l'oxalate, du picrate, de l'azotate, du sel d'or et du dérivé benzoylique, nous permet de déduire avec certitude l'identité avec le produit de condensation, obtenu par WINDAUS et KNOOP avec le glucose.

Préparation du méthylimidazol avec la dioxyacétone.

25 gr. de dioxyacétone cristallisées furent dissous à une chaleur douce dans \pm 7 c.c. d'eau. Après refroidissement cette solution fut versée dans 80 c.c. d'une solution saturée refroidie d'oxyde de zinc ammoniacal. Ce ne fut qu'après quelques jours qu'un peu de précipité se déposa. La solution filtrée ou déversée n'en fournit que très lentement pendant les jours suivants, même lorsqu'un lait d'oxyde de zinc ammoniacal avait été ajouté (l'hydroxyde de zinc se dissout dans les solutions de la dioxyacétone).

Après plusieurs additions de ce lait, le sel de zinc déposé

pendant six mois fut recueilli et traité d'après WINDAUS et KNOOP, ainsi qu'il a été déjà indiqué ci-dessus.

L'oxalate obtenu ainsi fondait aussi à 205°—206°; le picrate avait aussi le même pt. de f que le précédent; après avoir mélangé les deux picrates le pt. de f. ne subit point de dépression; l'identité des deux picrates et par conséquent aussi des deux oxalates est donc bien certaine.

L'oxyde de zinc ammoniacal donne donc avec la dioxyacétone le même produit de condensation que le glucose et que le méthylglyoxal + formaldéhyde. Comme avec le glucose, la formation de l'imidazol a lieu lentement, tandis qu'avec le méthylglyoxal et la formaldéhyde elle est immédiate. Dans ce dernier cas les substances nécessaires à la formation de l'anneau sont présentes, dans le premier elles doivent se former d'abord et cette formation se fait lentement.

Action de l'hydrate d'hydrazine sur la dioxyacétone et sur le méthylglyoxal.

Quoique l'examen d'une des combinaisons produites par cette action ne soit pas terminé, nous voulons mentionner nos résultats, surtout parce que NEUBERG défend l'opinion que la dioxyacétone en solution alcaline réagit comme le méthylglyoxal. Nos résultats avec l'hydrate d'hydrazine et aussi ceux avec l'oxyde de zinc ammoniacal sont en opposition avec cette opinion. Lorsque des solutions de dioxyacétone et d'hydrate d'hydrazine, toutes deux dans de l'alcool faible, sont mélangées, il y a aussitôt dégagement de chaleur. Après évaporation de l'alcool à une chaleur pas trop élevée, le résidu se solidifie après quelque temps et se compose de petites plaques épaisses, microcristallines très réfringentes. Selon l'analyse, c'est l'hydrazone contenant de l'eau de cristallisation. Recristallisées dans l'eau, l'analyse fournit: 25.95 % de C 8.54 % d'H et 19.1 % d'azote¹⁾. Le calcul pour l'hydrazone à 2 mol. d'eau de cristallisation fait

¹⁾ Selon KJELDAHL on trouve moins de 10 % d'azote.

trouver 25.7 % C, 8.57 % H et 20 % N. Un dosage d'eau fournit 2 mol. d'eau de cristallisation.

L'hydrazone se colore lentement en jaune, puis en brun. Il est décomposé lentement par l'eau, rapidement par l'acide H_2SO_4 dilué avec production d'ammoniaque. Le pt. de f. n'est pas net; la substance se ramollit à $\pm 103^\circ$ et commence à se décomposer vers 115° sous dégagement de gaz.

Cette hydrazone se forme aussi bien avec des quantités équimoléculaires de dioxyacétone et d'hydrate d'hydrazine qu'avec un excès de deux fois et plus d'hydrazine.

Après addition d'hydrazine à une solution aqueuse de méthylglyoxal jusqu'à réaction alcaline, la liqueur laisse, après évaporation dans le vide, un résidu coloré, qui se solidifie après quelque temps. Après avoir été recristallisé à deux reprises dans le benzène, il avait le pt. de f. de 136° . Cette substance est indistinctement microcristalline; elle contient $\pm 49\%$ d'azote.

Nous n'avons pas examiné sa constitution. On pourrait supposer qu'il y a eu formation de méthylaziéthane, analogue à la formation de diméthylaziéthane avec le diacétyle et l'hydrate d'hydrazine par CURTIUS et THUN¹⁾, mais la teneur en azote ne correspond pas²⁾ à cette supposition.

Outre par le pt. de f. et la teneur en azote, ce produit de condensation diffère beaucoup sous d'autres rapports aussi (p.e. forme cristalline, décomposition) de l'hydrazone de la dioxyacétone.

Différence en conduite de la dioxyacétone et du méthylglyoxal envers l'oxyde de zinc ammoniacal et la formaldéhyde.

Comme la dioxyacétone et le méthylglyoxal se comportent d'une manière différente envers l'hydrate d'hydrazine,

¹⁾ J. f. pr. Chem. 152. p. 175. (1891).

²⁾ Vu que par un grand excès d'hydrate d'hydrazine avec le méthylglyoxal, il se forme aussi une autre combinaison incolore (différente de l'hydrazone qui se forme avec la dioxyacétone), il est possible que notre produit ne fût pas encore pur. Faute de matière, nous n'avons pu l'examiner plus amplement.

malgré la réaction alcaline très forte, il était important d'examiner si le même cas se présente pour l'oxyde de zinc ammoniacal + formaldéhyde.

Là encore on remarque très nettement une différence.

Le méthylglyoxal, la formaldéhyde et l'oxyde de zinc ammoniacal forment immédiatement, comme nous l'avons déjà fait remarquer le sel de zinc insoluble du méthylimidazol. Si dans les mêmes conditions de concentration et de température, on mélange la dioxyacétone, la formaldéhyde et l'oxyde de zinc ammoniacal, il ne se forme pendant les premières heures que très peu de précipité; ce n'est qu'après plusieurs jours que le sel de zinc se dépose lentement en plus grande quantité. On ne peut donc pas dire en général qu'en solution alcaline la dioxyacétone réagit comme le méthylglyoxal.

Laboratoire chimique de l'Ecole vétérinaire d'Utrecht.

(*Reçu par la Rédaction le 8 Août. 1916*).
—

**La vitesse d'hydratation des anhydrides de quelques
acides de la série grasse.**

(troisième mémoire).

PAR M. P. E. VERKADE.

Dans les deux mémoires précédents¹⁾, j'ai décrit les déterminations de la vitesse d'hydratation de quelques anhydrides (simples et mixtes) de la série grasse, qui en s'hydratant donnent les acides acétique, propionique ou butyrique. Toutes ces réactions prouvaient être *monomoléculaires*.

Comme je montrerai dans les pages suivantes, les anhydrides des différents acides valériques et de l'acide diéthyl-acétique n'obéissent plus aux lois d'une réaction de premier ordre; ici le mécanisme du procès d'hydratation doit être plus compliqué.

1. Anhydride isopropylacétique.

L'acide isovalérique du commerce s'obtient presque toujours par oxydation d'alcool isoamylique technique et renferme alors, comme ERLENMEIJER²⁾ le supposa et comme CONRAD et BISCHOFF³⁾ le montrèrent, à côté de l'acide

¹⁾ Ce Rec. 35, 79 et 299 (1915).

²⁾ Ann. 160, 299 (1871).

³⁾ Ann. 204, 157 (1880).

isopropylacétique *l'acide méthyléthylacétique dextrogyre*, lequel ne peut être isolé par distillation sous pression normale ou réduite. Un procédé chimique simple pour la séparation de ces deux acides n'est pas connu non plus.

En outre, FRANKE¹⁾ a démontré que la présence de cet acide méthyléthylacétique *ne provoque pas de marche* dans la constante de dissociation de l'acide. Ceci m'apparut également par mes propres recherches, pour lesquelles je fis usage de l'acide du commerce suivant:

Produit de Schuchardt: p. d'éb. 174.0 — 176.0 sous 744 m.m. J'ai purifié cette fraction (dont le pouvoir rotatoire était relativement petit et qui ne fixa qu'une trace de brome) en l'agitant plusieurs fois avec de l'eau glaciale, ce qui augmente cependant légèrement la teneur en acide méthyléthylacétique. La concentration des solutions, préparées avec cet acide (contenant un peu d'eau), fut déterminée par titrage avec de l'eau de baryte. Ci-dessous les constantes trouvées:

$\mu_{\infty} = 378.$					
V	C	x	μ_v	α_v	K ²⁵
4.022	0.2485	0.0,7081	2.85	0.00753	1.44×10^{-5}
8.044	1.43	5249	4.22	0.0112	1.57
16.088	0.0621	3796	6.11	162	1.65
20.502	488	3384	6.94	184	1.67
32.176	311	2708	8.71	230	1.68
41.005	244	2396	9.82	260	1.69
64.352	155	1903	12.24	324	1.69
82.010	122	1687	13.84	366	1.70
128.70	0.00777	1337	17.20	455	1.69
164.02	610	1181	19.37	512	1.69
257.41	388	0.0,934	24.03	636	1.68
328.04	305	825	27.07	716	1.68
514.82	194	651	33.51	886	1.67
656.08	1525	569	37.34	987	1.65

¹⁾ Ph. Ch. 16, 463 (1895).

$$\text{Done: } K^{25} = 1.68 \times 10^{-5}.$$

Cette constante dépasse légèrement celle, indiquée par FRANKE: $K^{25} = 1.67 \times 10^{-5}$ pour $\mu_\infty = 375.7$.

Néanmoins je crus nécessaire de vérifier ces déterminations sur un acide obtenu par voie synthétique. A cet effet j'ai préparé l'éther isopropylmalonique suivant les indications de CONRAD et BISCHOFF¹⁾ et je l'ai saponifié suivant la prescription d'AUWERS et FRITZWEILER²⁾, c. à. d. avec de la potasse caustique en solution alcoolique aqueuse. La solution ainsi obtenue fut acidifiée au moyen d'acide chlorhydrique concentré, débarrassée par filtration du précipité de KCl, puis soumise à extraction continue par l'éther éthylique. De l'acide isopropylmalonique, obtenu après évaporation de l'éther, je parvins, en chauffant à 180°, à éliminer une molécule d'anhydride carbonique; 320 grammes de malonate d'éthyle, traités de cette façon, produisirent ± 120 grammes d'acide isopropylacétique, dont la masse principale passa vers 176.0—176°.3 sous 760 min.

Cet acide donna les résultats suivants:

V	C	α	μ_ν	α_ν	K^{25}
13.624	0.0734	0.034152	5.66	0.0150	1.68×10^{-5}
15.891	6293	3836	6.09	161	1.66
27.248	367	2942	8.02	212	1.69
31.782	3147	2734	8.69	230	1.70
54.495	1835	2076	11.31	300	1.70
63.565	1573	1922	12.22	323	1.70
103.99	0.00918	1457	15.88	420	1.69
127.13	787	1336	16.99	449	1.66
217.99	459	1013	22.09	584	1.68
254.26	394	0.04943	23.97	634	1.68
434.98	229	708	30.85	816	1.66

¹⁾ Ann. 204, 146 (1880).

²⁾ ibid. 298, 166 (1897).

En moyenne :

$$K^{\infty} = 1.68 \times 10^{-6}$$

BILLITZER ¹⁾ a trouvé pour un acide synthétique: $K^{\infty} = 1.73 \times 10^{-6}$ pour $\mu_{\infty} = 376$. Une valeur très différente fut mentionnée par DRUCKER ²⁾: $K^{\infty} = 1.79 \times 10^{-6}$ pour $\mu_{\infty} = 369$.

Pour mes déterminations de la vitesse d'hydratation, je fis usage de différentes préparations d'*anhydride isopropylacétique*. Les résultats, obtenus avec toutes ces préparations, étaient tous pareils; aussi je ne citerai que ceux obtenus avec l'anhydride le plus pur.

J'obtins cet anhydride en faisant réagir une molécule de chlorure d'isopropylacétyl synthétique sur un petit excès d'isopropylacétate de potassium. La forte hygroscopicité de ce sel de potassium est un inconvénient de cette méthode: pour l'avoir complètement sec, on doit le chauffer doucement et longuement dans un vide relatif. La réaction étant terminée, j'obtins par distillation sous pression réduite un liquide incolore, qui fut ensuite fractionné.

P. d'éb.: 102 — 103° (A) sous 15 m.m. ³⁾
215.1 — 215°.3 sous 762 m.m. ⁴⁾.

Cette fraction ne renfermait pas de chlore.

L'*anilide de l'acide isopropylacétique* fut préparée en faisant réagir l'anhydride sur de l'aniline en solution benzénique. Après quelque temps, le benzène fut évaporé et l'anilide restante cristallisée d'un mélange d'éther éthylique et d'essence de pétrole (80—100°). Elle se présentait alors sous la forme de belles aiguilles blanches P. de f. 114°, tandis que FOURNIER ⁵⁾ donne le point de fusion: 113—114°.

¹⁾ Sitz. ber. Akad. Wien 1899, page 416.

²⁾ Ph. Ch. 52, 641 (1905).

³⁾ FOURNIER (Bull. (4) 5, 924) a trouvé le même p. d'éb.

⁴⁾ CHIOZZA dit: „konstant bei etwa 215°” (Ann. 84, 107 (1852)).

⁵⁾ Loc. cit.

La pureté de ce produit a été déterminée par hydratation complète d'une quantité d'anhydride, exactement pesée; la solution a ensuite été portée à un volume déterminé, dont une partie aliquote fut titrée avec de l'eau de baryte. En même temps, la conductibilité spécifique de la solution fut établie. Les résultats prouvent que le produit était pur et que *l'hydratation est pratiquement complète*.

pesé	retrouvé	"	x	K^{26}
0.8099 grammes.	0.8052 grammes.	28.117 litres	0.0,3218	1.69×10^{-6}

L'anhydride isopropylacétique présente une odeur de pommes très caractéristique et provoque la toux; sous le rapport de ses propriétés, il se range donc avec l'isovalérate d'isoamyle¹⁾.

L'hydratation de l'anhydride isopropylacétique s'écoule très lentement; c'est ainsi qu'il a fallu 4 jours pour obtenir la solubilisation totale de \pm 1.5 gr. d'anhydride dans environ 150 c.c. d'eau, à la température ambiante et sur le berceau de MONTAGNE²⁾. En faisant bouillir avec de l'eau, l'hydratation se fait encore lentement, mais elle se fait assez rapidement dans une solution alcaline³⁾.

En admettant que la réaction fût monomoléculaire, je ne suis pas parvenu, malgré de nombreux essais, à trouver une bonne constante d'hydratation.

La solubilité dans l'eau de l'anhydride isopropylacétique est très petite, tandis que celle de l'acide correspondant est encore considérable (1 : 19.6 à 25°.o)⁴⁾. L'anhydride contenant toujours une petite quantité d'acide libre, je fus donc obligé, afin d'obtenir une solution d'anhydride de petite conductibilité électrique, de suivre la méthode indi-

¹⁾ Voir: VERKADE: Chem. Weekbl. 11, 754 (1914).

²⁾ Chem. Weekbl. 7, 375 (1910).

³⁾ CHIOZZA: loc. cit.

⁴⁾ BILLITZER: loc. cit.

quée dans mon second mémoire pour l'anhydride n. butyroisopropylacétique, c. à. d. l'anhydride fut agité plusieurs fois avec un excès d'eau froide.

En opérant de cette manière avec un anhydride presque exempt d'acide libre, l'indication au fil de platine changeait à peu près de 100 - 150 m.m.; les déterminations de la vitesse de réaction doivent donc être très exactes.

Les tableaux suivants nous montrent quelques résultats obtenus:

t	a	x	c	0.4343 k ^{2b}	Ak _{II}
0	613	0.0,637	0.00183	—	—
3	606 ^{1/2}	655	193	0 00947	0.0226
6	601	670	201	876	214
10	595 ^{1/2}	686	210	814	206
15	590	702	221	797	211
20	585	716	229	747	205
28	574	734	241	709	207
42	571	758	258	666	215
58	565	777	270	599	211
∞	536 ^{1/2}	872	341	—	—

En moyenne: Ak_{II} = 0.0212 (A = 0.00158 n)

t	a	x	c	0.4343 k ^{2b}	Ak _{II}
0	623 ^{1/2}	0.0,609	0.00168	—	—
2	618 ^{1/2}	624	176	0.01086	(0.0256)
5	612	640	185	0.00950	231
8	607	653	192	859	214
12	601	670	201	813	210
17	595	687	210	756	202
26	587 ^{1/2}	709	224	698	200
36	581 ^{1/2}	727	236	646	197
46	577	740	245	599	202
58	572	755	256	576	200
∞	540	860	382	—	—

en moyenne: Ak_{II} = 0.0212 (A = 0.00164 n).

t	a	x	c	0.4343 k _r ²⁵	Ak _{II}
0	615½	0.4318	0.000512	—	—
2	605½	332	555	0.00883	0.0196
4	597	344	592	788	188
6	590	354	625	753	183
8	588½	3635	659	747	185
10	577½	3725	690	735	185
12	572½	380	716	712	181
15	565½	391	755	692	180
18	559½	401	795	686	177
22	552	4.2	835	656	179
29	541½	431	905	631	180
35	534	444	955	607	180
44	525	4605	0.001025	588	185
54	517	4755	109	567	189
∞	458½	601	1655	—	—

en moyenne: Ak_{II} = 0.0184 (A = 0.00114 n)

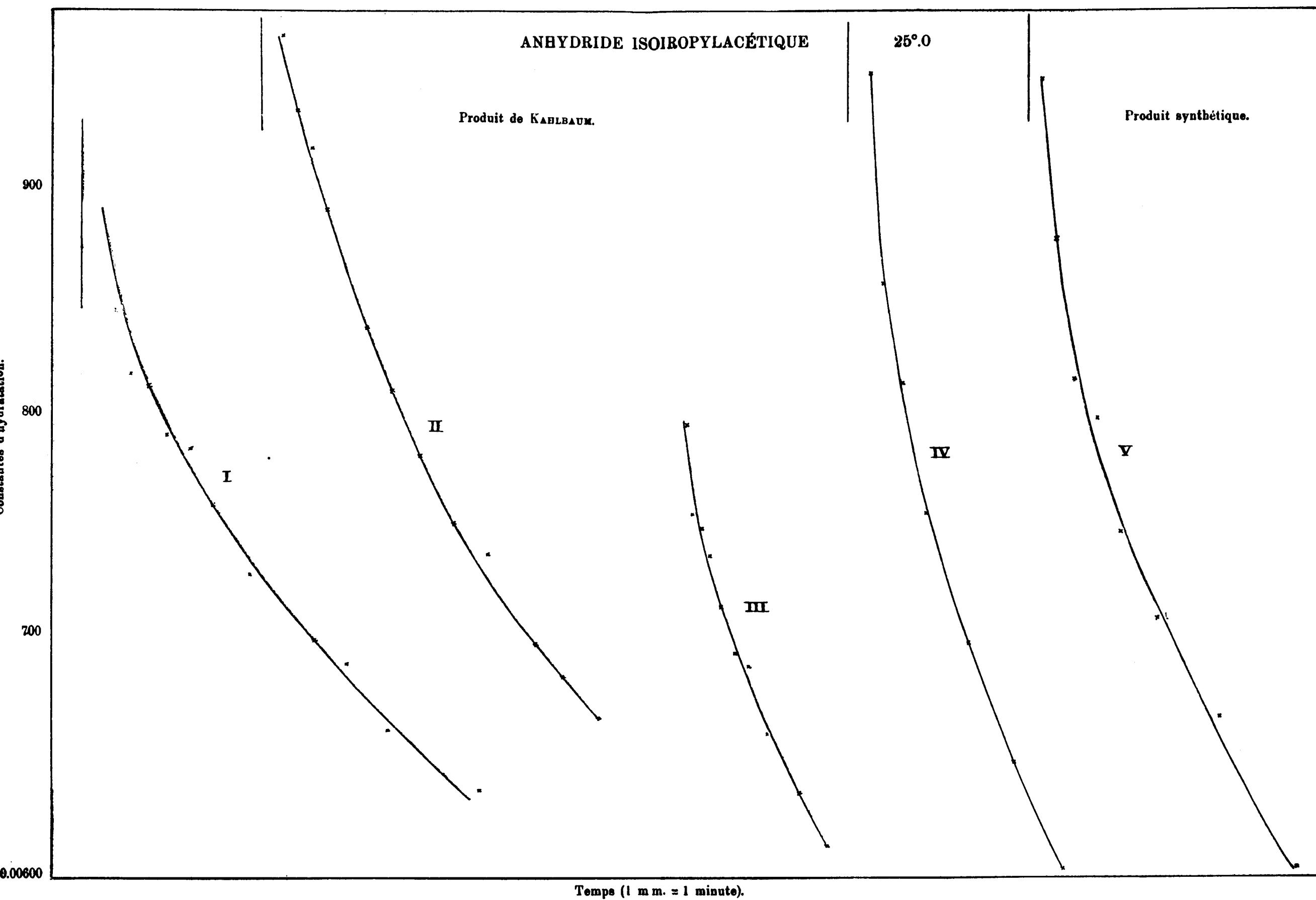
ou: = 0.0147 (A = 0.00090 n)

Il saute directement aux yeux que nous nous trouvons ici en présence d'une *chute* dans la „constante de réaction” (0.4343 k_r²⁵); elle s'élève à environ 40 % de la valeur de début. Il est impossible d'imputer cette chute à des erreurs d'observation, car, si ces erreurs avaient été commises, on aurait probablement obtenu une constante très ondulée, ne décroissant pas régulièrement.

La régularité de la baisse de la constante se voit le mieux quand on regarde la représentation graphique, contenant les résultats obtenus avec l'anhydride synthétique (courbes III, IV et V) et ceux obtenus avec un produit pur de KAHLSBAUM, préparé très probablement par l'action du trichlorure de phosphore sur l'isovalérat de potassium du commerce (courbes I et II). *Toutes ces courbes sont pour ainsi dire parallèles, ce qui montre clairement que la diminution de la constante de réaction doit avoir une cause certaine et définie.*

Dans la deuxième communication, nous avons vu que la

Constantes d'hydratation.



proportion des constantes d'hydratation réduites des anhydrides acétopropionique et acétique est égale à celle des mêmes constantes des anhydrides propionique et acétopropionique. *En admettant que ceci fut une règle générale*, nous sommes en état de calculer la constante d'hydratation de l'anhydride isopropylacétique. Car nous avons déduit:

$$\text{pour l'anhydride n. butyrique} \quad : 0.4343 k_r^{\infty} = 0.0165 \\ " \quad " \quad \text{n. butyro-isopropylacétique:} \quad = 0.0099^{\circ}$$

La proportion entre ces deux constantes est de 1 : 1.66.
Donc nous trouvons pour l'anhydride isopropylacétique:

$$0.4343 k_r^{\infty} = \frac{0.0099^{\circ}}{1.66} = 0.0060$$

et:

$$0.4343 k^{\infty} = K^{\infty} \times 0.4343 k_r^{\infty} \\ = 0.0101.$$

Les constantes déterminées ci-dessus (*qui diminuent*) sont encore beaucoup plus petites que cette constante calculée.

Comparée à celle des anhydrides propionique, butyrique, etc. la vitesse d'hydratation de l'anhydride isopropylacétique est *très petite*. Nous retrouvons ce même phénomène dans toutes les réactions des divers dérivés des acides valériques, ainsi que peut le montrer le tableau suivant:

	Hydrolyse			
	de l'amide ¹⁾ (25°)		de l'éther éthylique ²⁾ (14°.4) par KOH	
	par HCl	par KOH		
acide acétique	0.0228	0.1342		3.202
" propionique	0.0299	0.1353		2.186
" n. butyrique	0.0148	0.0517		1.702
" isobutyrique	0.0217	0.0458		1.731
" n. valérique	0.0032	0.00835		—
" isovalérique	—	—		0.614

¹⁾ JULIUS MEIJER: Ph. Ch. 82, 129 (1913).

²⁾ REICHER: Ann. 238, 257 (1885).

Donc dans ces trois cas aussi, il existe une différence très grande entre les vitesses de réaction des dérivés des acides valérique et butyrique; on observe ici de nouveau une très forte influence de la masse du groupe alkyle.

Il ne faut pas s'étonner de ce que le ralentissement de la vitesse d'hydratation continue toujours à gagner en importance. L'influence des deux groupes carbonyle glisse d'autant plus à l'arrière-plan que la masse du groupe alkyle (lié à la chaîne $O=C-O-C=O$) augmente; la substance se rapproche de plus en plus d'un éther oxyde et nous savons p. e. de l'éther ordinaire (Et_2O) qu'à la température ambiante l'eau le transforme très lentement en alcool, car ce n'est qu'après 3 ou 4 mois que la présence d'une trace d'alcool éthylique peut être démontrée¹⁾.

Les tableaux des déterminations de la vitesse d'hydratation contiennent tous la colonne: Ak_{II} . La signification de cette colonne sera amplement traitée dans le quatrième mémoire.

2. Anhydride méthyléthylacétique.

Ensuite, il importait avant tout de savoir si cette constante monomoléculaire descendante (0.4343 k_1^{∞} des tableaux précédents) se présente uniquement chez l'anhydride isopropylacétique, ou si cette baisse était un phénomène qui se manifeste chez tous les anhydrides supérieurs. A cet effet j'examinai d'abord l'anhydride méthyléthylacétique.

L'acide méthyléthylacétique, employé pour la détermination de la constante de dissociation, fut préparé par voie synthétique en partant du malonate d'éthyle. Le groupe éthyle fut introduit en premier lieu et l'éther éthylmalonique produit fut séparé et purifié; ensuite le groupe méthyle fut introduit, l'éther méthyléthylmalonique saponifié (après

¹⁾ LIEBEN: Ann. 165, 135 (873). Ann. Suppl. 7, 221.

purification) et l'acide méthyléthylmalonique obtenu porté durant quelques heures à la température de 180° afin d'éliminer l'anhydride carbonique. Je fis usage de la fraction de l'acide méthyléthylacétique passant entre 176.0—176.8 sous 753 mm. L'acide était complètement incolore.

Voici les résultats obtenus avec cet acide:

$$\mu_{\infty} = 378$$

V	C	α	μ_v	α_v	K^{25}
8.825	0.1133	0.04974	4.39	0.0116	1.54×10^{-5}
15.942	0.06273	3791	6.04	160	1.63
17.649	5666	3593	6.34	168	1.63
31.885	3136	2674	8.58	226	1.64
35.298	2833	2562	9.04	239	1.66
63.769	1568	1902	12.12	321	1.67
70.597	1417	1800	12.71	336	1.65
127.54	0.00784	1330	16.96	448	1.65
141.19	708	1259	17.78	470	1.64
255.08	392	0.04925	28.59	624	1.63
282.39	354	879	24.82	657	1.64
510.15	196	645	32.92	871	1.63
564.77	177	609	34.40	910	1.62

en moyenne:

$$K^{25} = 1.64 \times 10^{-5}$$

Cette constante se range à côté de celles trouvées par WALDEN¹⁾ (1.7×10^{-5} pour $\mu_{\infty} = 376$) et par BILLITZER²⁾ (1.68×10^{-5} pour $\mu_{\infty} = 376$).

L'anhydride méthyléthylacétique fut obtenu par l'action du chlorure de méthyléthylacétyle sur le sel de potassium parfaitement sec. Il fut rectifié sous pression réduite: p. d'eb 103—104° sous 17 m.m. Le produit était tout à fait exempt de chlore.

¹⁾ Ph. Ch. 8, 433 (1891).

²⁾ Loc. cit.

L'odeur de l'anhydride est indéfinissable, mais pas très désagréable.

L'anilide — préparée de la façon décrite ci-dessus — se présentait sous la forme de petites aiguilles blanches luisantes. Point de fusion: 110—111°. Le mélange de cette anilide avec celle de l'acide isopropylacétique (ayant à peu près le même point de fusion) entra déjà en fusion à moins de 90°.

L'acide méthyléthylacétique possède un atome de carbone asymétrique. L'existence d'un anhydride lévogyre et d'un anhydride dextrogyre est donc possible, mais, à côté de ceux-ci, il doit en exister encore un autre, composé d'une molécule de l'acide lévogyre et d'une molécule de l'acide dextrogyre; *ce dernier anhydride est donc comparable à l'acide antitartrique.* Tous ces anhydrides prendront naissance lors de la préparation décrite plus haut; les deux premiers en quantités égales évidemment. Les constantes de dissociation des acides méthyléthylacétique lévogyre et dextrogyre étant égales et les anhydrides renfermant tous les mêmes groupes alkyle, les constantes d'hydratation de ces anhydrides seront égales sans aucun doute.

Le tableau suivant renferme quelques séries de constantes fournies par l'anhydride convenablement agité avec de l'eau, afin d'éliminer la petite quantité d'acide libre qui pourrait être présente. L'indication au fil de platine change à peu près de 200 m.m., ce qui permet de mesurer très exactement.

Si nous consultons les courbes I. II et III de la représentation graphique, courbes qui ont été construites à l'aide des déterminations citées ci-dessous, *nous constatons ici sans aucun doute une chute régulière dans les constantes de réaction, calculées pour une réaction du premier ordre* ($0.4343 k_1^2$). Cependant cette baisse semble être un peu moins forte que celle constatée chez l'anhydride isopropylacétique, soit environ $\pm 25\%$ contre 35—40%.

Toutes les courbes sont d'un parallélisme parfait; la baisse des constantes doit donc avoir une cause définie.

ANHYDRIDE MÉTHYLÉTHYLACÉTIQUE 25°.0

Constantes d'hydratation

900

800

700

Temps (1 m.m. = 1 minute).

I

II

III

t	a	x	C	0.4343 k ^{2b} _I	Ak _{II}
0	568 $\frac{1}{2}$	0.04883	0.000724	—	—
1	560 $\frac{1}{2}$	396	775	0.01057	0.0247
2	553 $\frac{1}{2}$	407	814	0.00942	222
3	547 $\frac{1}{2}$	417	850	887	211
4	542	426	885	857	205
6	531 $\frac{1}{2}$	445	960	854	209
8	522 $\frac{1}{2}$	461	0.001026	834	208
10	514 $\frac{1}{2}$	476	1095	830	212
14	500 $\frac{1}{2}$	504	122	826	218
16	494 $\frac{1}{2}$	516	128	821	222
19	487	532	135	806	221
22	479 $\frac{1}{2}$	548	143	799	228
25	474	560	148	766	222
32	461 $\frac{1}{2}$	589	163	756	233
42	448 $\frac{1}{2}$	619	179	722	241
∞	390 $\frac{1}{2}$	788	2845	—	—

en moyenne Ak_{II} = 0.0221 (A = 0.00212 n).

t	a	x	C	0.4343 k ^{2b} _I	Ak _{II}
0	616 $\frac{1}{2}$	0.04314	0.000501	—	—
1	607 $\frac{1}{2}$	326	539	0.00957	—
2	599 $\frac{1}{2}$	327	570	(877)	—
3	592 $\frac{1}{2}$	347	602	(864)	—
4	586	357	636	(875)	—
5	579 $\frac{1}{2}$	366	670	885	—
7	568 $\frac{1}{2}$	383	729	869	0.0197
9	559	398	780	841	187
11	550	413	835	839	195
13	543	425	880	819	192
15	536	437	930	817	198
17	530	448	970	800	196
20	521 $\frac{1}{2}$	468	0.00103	790	193
23	514	477	1095	786	200
31	498	509	1245	778	—
35	491 $\frac{1}{2}$	522	1305	766	—
39	485 $\frac{1}{2}$	535	1355	750	—
49	474 $\frac{1}{2}$	559	147	719	—
∞	420	697	2245	—	—

en moyenne Ak_{II} = 0.0195 (A = 0.00158 n).

t	a	π	C	$0.4343 \text{ k}_1^{\circ}$
0	635	0.0439	0.000935	—
2	625 $\frac{1}{2}$	457	0.00101	0.01020
4	618	472	1075	0.00978
6	611 $\frac{1}{2}$	485	113	922
8	605 $\frac{1}{2}$	498	119	(938)
10	600	509	124	911
13	592 $\frac{1}{2}$	525	132	909
16	586 $\frac{1}{2}$	538	138	877
20	579	555	1455	840
24	573	569	1525	823
28	567	583	160	(823)
34	560	600	1695	810
39	555	612	175	783
45	550	625	1825	774
∞	567	743	255	—

3. Anhydride diéthylacétique.

Je crus utile d'étudier encore un anhydride supérieur et mon choix s'arrêta sur l'anhydride diéthylacétique, parce que l'acide correspondant est de tous les acides hexyliques, celui qui se prépare le plus aisément à l'état de pureté, qu'il est assez soluble dans l'eau et qu'il possède une constante de dissociation relativement grande.

L'acide diéthylacétique fut obtenu de la même façon que les acides précédents, donc par introduction successive de deux groupes éthyle dans le malonate d'éthyle, saponification du diéthylmalonate d'éthyle formé et élimination de l'anhydride carbonique de l'acide diéthylmalonique brut par chauffage à 180°. Cette préparation donne de très bons rendements. L'acide obtenu était parfaitement incolore. Son point d'ébullition était de 194.0—194.2 sous 769 m.m.

Les résultats de la détermination de la constante de dissociation ont été consignés ci-dessous:

$$\mu_{\infty} = 377$$

V	C	x	μ_v	α_v	K ²⁵
16.104	0.06210	0.038991	6.43	0.0170	1.83×10^{-5}
20.700	4831	3549	7.35	195	1.87
26.182	3819	3142	8.23	218	1.86
41.400	2416	2489	10.30	273	1.85
52.364	1910	2234	11.70	310	1.89
82.800	1208	1758	14.56	386	1.87
104.72	0.00955	15.0	16.23	431	1.85
165.60	604	1218	20.16	535	1.83
209.46	477	1105	23.15	614	1.91
257.66	388	0.04981	25.26	670	1.86
418.91	239	767	32.12	852	1.89
837.82	119	528	44.26	0.1174	1.86

Donc en moyenne:

$$K'' = 1.87 \times 10^{-5}$$

Cette constante est entièrement semblable à celle, trouvée par FRANKE¹⁾ (1.89×10^{-5} pour $\mu_{\infty} = 374$). Par contre, des valeurs beaucoup plus grandes ont encore été observées par BILLITZER²⁾ (2.03×10^{-5} pour $\mu_{\infty} = 374$) et par BADER³⁾ (2.0×10^{-5}).

L'acide diéthylacétique est un des plus forts, sinon le plus fort des acides de la série grasse, à l'exception toutefois de l'acide formique qui, comme premier terme de la série homologue, se range à part sous tous rapports.

L'anhydride diéthylacétique a été préparé par l'action du chlorure d'acide sur le sel de potassium parfaitement sec.

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Loc. cit.

³⁾ BADER: Ph. Ch. 6, 289 (1890).

Il fut rectifié sous pression réduite: p. d'eb. 113—114° (A), sous 11 m.m.¹⁾.

L'anhydride se présentait sous la forme d'un liquide incolore, était exempt de chlore et avait une légère odeur de fromage suisse.

Cet anhydride montre déjà les propriétés caractéristiques des matières grasses: il est huileux, adhère légèrement au verre et est quelque peu émulsionné par la potasse caustique.

Ce fait est très intéressant, attendu que le pouvoir émulsionnant des sels des acides gras ne se montre qu'avec ceux des acides laurique et undécylénique, contenant respectivement 12 et 11 atomes de carbone, alors que notre anhydride possède aussi 12 atomes de carbone.

Les déterminations de la vitesse d'hydratation furent exécutées avec de l'anhydride préalablement bien agité avec de l'eau. La solubilité dans l'eau de cet anhydride est très faible, de sorte que la concentration des solutions obtenues ne dépassa jamais ± 0.0008 n.

Pendant la durée entière de l'essai, l'indication au fil de platine ne changeait que de 50—60 m.m., durant le temps nécessaire pour faire la plupart des observations, ce changement n'était que de 30—40 m.m. Pour obtenir des constantes quelque peu précises, il serait donc nécessaire de faire les lectures sur le fil de platine à 0.1 m.m. près. Cependant la grande résistance électrique des solutions (5 à 10000 Ω) ne le permit pratiquement pas.

Nous devons donc bien nous convaincre d'avance que les séries de déterminations, communiquées dans les tableaux suivants *ne présentent qu'une valeur relative*. Cependant j'ai encore tâché d'améliorer les résultats en corrigeant graphiquement toutes les valeurs de c calculées.

¹⁾ FREUND et HERRMANN (Ber. 23, 190) ont trouvé: p. d'eb. 230°, tandis que EINHORN et von DIESBACH (Ber. 39, 1223) donnent le p. d'eb. 226—229° sous 760 m.m.

Voici les résultats obtenus:

t	a	α	c ¹⁾	0.4343 k _I ²⁰	Ak _{II} ²⁰
0	685	0.04172	0.000156	—	—
2	681 $\frac{1}{2}$	175	161	0.01102	0.026
5	677 $\frac{1}{2}$	178	165	0.00811	20
10	672 $\frac{1}{2}$	182	172	749	19
17	667 $\frac{1}{2}$	186	179	660	17
26	662	191	188	636	18
36	658 $\frac{1}{2}$	194	193	550	16
52	652 $\frac{1}{2}$	199	201	493	16
70	648 $\frac{1}{2}$	202	209	462	16
90	645	206	214	412	15
∞	618 $\frac{1}{2}$	235	267	—	—
t	a	α	c	0.4343 k _I ²⁵	Ak _{II} ²⁵
0	716	0.04256	0.000315	—	—
2	712 $\frac{1}{2}$	261	3.8	0.01498	0.036
5	709 $\frac{1}{2}$	265	337	1038	25
10	705 $\frac{1}{2}$	270	348	0.00805	20
17	702	274	358	636	17
28	797 $\frac{1}{2}$	280	371	525	14
40	693 $\frac{1}{2}$	286	386	492	14
50	691	289	394	451	14
70	687 $\frac{1}{2}$	294	406	390	13
92	684 $\frac{1}{2}$	298	416	344	12
∞	659	324	510	—	—
t	a	α	c	0.4343 k _I ²⁰	Ak _{II} ²⁰
0	722	0.04322	0.000504	—	—
2	719	337	518	0.01800	0.026
5	716	342	531	1446	22
10	713 $\frac{1}{2}$	346	542	1056	16
20	709 $\frac{1}{2}$	353	565	0.00924	14
36	705	361	588	782	12
49	702 $\frac{1}{2}$	365	600	700	11
75	799	371	619	618	0.009
∞	672 $\frac{1}{2}$	420	780	—	—

L'examen de ces tableaux nous montre clairement que chez cet anhydride aussi la réaction n'est pas monomolécul-

laire; la constante d'hydratation baisse même considérablement. Si nous comparons les constantes trouvées ($0.4343 k_1^{55}$) avec le temps t , nous obtenons à nouveau *de belles courbes qui se développent toutes parallèlement*, ce qui montre une fois de plus que la baisse est due à une cause fixe.

En même temps, nous voyons par ces courbes que la réaction *semble être* ici plus compliquée que chez les anhydrides isopropyl- et méthyléthylacétique, car la forme des courbes est toute différente; la baisse des constantes n'est pas si progressive que chez les anhydrides des deux acides valériques isomères.

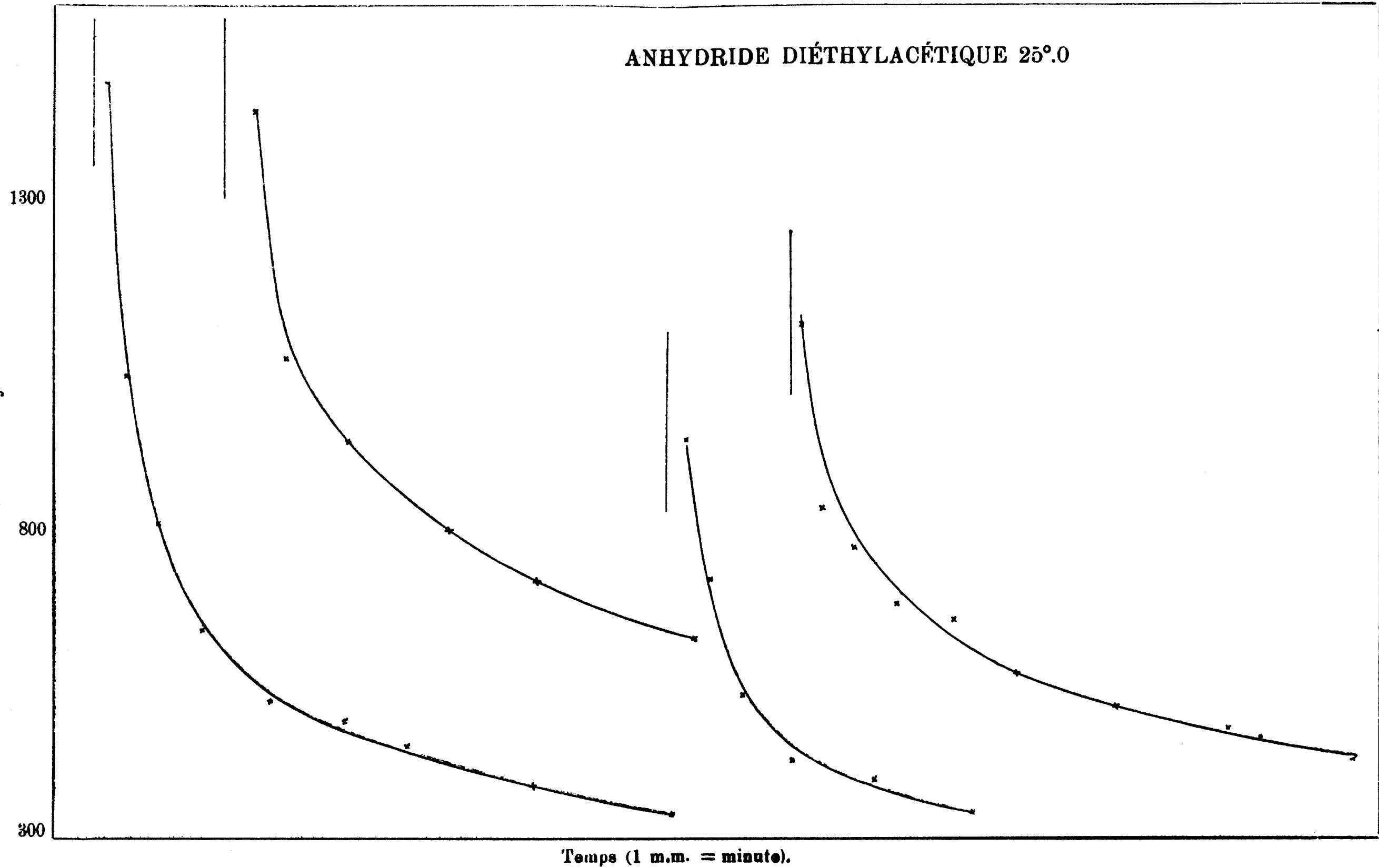
Comme la solubilité dans l'eau de l'anhydride diéthylacétique était déjà si petite, j'ai cru inutile d'essayer de mesurer la vitesse d'hydratation de l'*anhydride heptylique* ou de quelque autre anhydride supérieur de la série grasse.

En même temps la faible solubilité des anhydrides valérique et hexylique est la cause que le mode opératoire, que nous avons suivi jusqu'à présent (détermination de la conductibilité électrique des solutions à des temps déterminés), ne suffit pas pour nous faire connaître bien exactement le mécanisme du processus d'hydratation de ces anhydrides. Car pour pouvoir en tirer des conclusions certaines, il faut que les observations soient exactes; les observations, communiquées dans les pages précédentes, n'ont cependant qu'une valeur restreinte, 1^o. parce que la grande résistance électrique des solutions ne nous permet pas de déterminer assez exactement la concentration de l'acide présent à chaque moment (c), 2^o. parce que la concentration finale de l'acide (A), déterminée en laissant à soi l'entonnoir d'OSTWALD dans le thermostat, jusqu'à ce que la conductibilité électrique de la solution ne changeât plus, sera toujours trop grande en conséquence de l'évaporation inévitable de l'eau pendant cette longue durée de temps.

Alors, nous devrons nous contenter d'avoir prouvé que l'hydratation de ces anhydrides n'est pas une réaction de

ANHYDRIDE DIETHYLACÉTIQUE 25°.0

Constantes d'hydration.



premier ordre, mais qu'elle semble être un processus beaucoup plus compliqué. Dans le quatrième mémoire de cette série je tâcherai, à l'aide de données, obtenues par voie tout à fait différente, d'esquisser ce processus aussi exactement que possible.

Il y a deux années que j'ai déjà attiré l'attention sur le fait¹⁾, (alors déduit par voie théorique), qu'il existe une analogie très considérable entre les anhydrides d'acide, les éthers-sels et les éthers-oxydes. En général les propriétés de ces substances sont environ les mêmes, du moins quand elles ne doivent pas être attribuées à la présence du groupe carbonyle ou à la possibilité d'élimination d'anhydride carbonique. Seulement les vitesses des réactions analogues sont différentes; elles montrent un changement régulier, étant les plus grandes pour les anhydrides d'acide et les plus petites pour les éthers oxydes.

On pouvait donc s'attendre à retrouver pour la saponification par l'eau des éthers-sels le même phénomène, décrit dans ce mémoire pour quelques anhydrides.

Cependant, à l'exception d'une petite recherche de WIJS²⁾ sur l'hydrolyse de l'acétate de méthyle (qui ne peut pas servir à notre but), la saponification des éthers-sels par l'eau pure n'a jamais été étudiée jusqu'à présent, parce que la vitesse de cette réaction est trop petite.

La vitesse de saponification des éthers-sels peut être accélérée considérablement par l'addition d'une petite quantité d'un acide fort, p. e. l'acide chlorhydrique. Des recherches de cette sorte, (c. à. d. saponification sous l'influence d'un catalyseur acide), ont été exécutées par un grand nombre de chimistes p. e. par DE HEMPTINNE³⁾, VAN DIJKEN⁴⁾,

¹⁾ Chem. Weekbl. **11**, 754 (1914).

²⁾ Ph. Ch. **11**, 492 (1893); **12**, 514 (1893).

³⁾ Ph. Ch. **13**, 565 (1894).

⁴⁾ Ce Rec. **14**, 106 (1895).

SUDBROUGH¹⁾ e. a., mais les meilleures sont celles de PALOMAA²⁾. Pour quelques éthers-sels des acides formique, acétique et propionique, la formule d'une réaction de premier ordre fournit de très bonnes constantes, tandis que ces constantes, calculées pour le n. butyrate de méthyle et les isobutyrates de méthyle et d'éthyle, *semblent* diminuer un peu. Le tableau suivant contient la seule série d'observations de PALOMAA pour l'isobutyrate d'éthyle, pour lequel la baisse des constantes est la plus convaincante.

$$\begin{array}{l} \text{C}_\text{éther-sel} = 0.0478 \text{ mol. pro litre} \\ \text{C}_\text{HCl} = 0.1991 \quad " \quad " \quad " \end{array} \left. \right\} \text{à } 25^\circ.$$

t	A-x	$k = \frac{t}{A-x}$
120 min.	0.0436	0.00077
300 ,	376	80
360 ,	364	76
540 ,	324	72
1320 ,	192	69
1630 ,	162	66
1850 ,	140	66
2900 ,	0.0076	63
3230 ,	64	62
4170 ,	38	61

Il y a donc une baisse régulière, quoique faible. Par rapport à ces constantes PALOMAA lui-même remarque . . .

„sind die Resultate für die schwerer löslichen Fettsäureester weniger zuverlässig oder sogar unbefriedigend.“

Donc il semble être d'avis que les constantes peu accordantes ont été causées par des erreurs d'observation. Cependant il faut remarquer ici que la concentration de l'isobutyrate d'éthyle est à peu près égale à celles em-

¹⁾ Soc. 101, 1227 (1912).

²⁾ Ann. acad. scient. fennicae. Série A. tom. 4. N°. 2 (1914).

ployées par PALOMAA pour les déterminations de la vitesse de saponification des formiates de butyle et d'isobutyle et de l'acétate de butyle et que ces substances ont fourni des constantes excellentes.

Quant à moi, je suis convaincu au contraire que pour la baisse nous avons affaire ici à la même cause qu'avec les anhydrides valériques et hexyliques: le processus de saponification devient plus compliqué en montant dans la série homologue.

Delft, 27 Août 1916

(*Reçu le 29 Août 1916*).

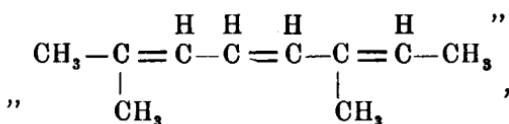
**Recherches réfractométriques sur les hydrocarbures avec deux
et trois liaisons doubles conjuguées, en même temps,
4^{me} Mémoire sur les terpènes forméniques et leurs dérivés.**

Synthèse de nouveaux 1-3-5-triènes,

PAR M. C. J. ENKLAAR.

Dans le mémoire suivant je traiterai successivement:

- I. Des formules de constitution de l'ocimène et de l'allo-ocimène, déduites de décompositions anciennes et nouvelles d'ozonides de ces substances.
- II. Des constantes réfractométriques de la substance, possédant la formule suivante:



déduite d'observations sur de nouveaux triènes synthétiques, l'octatriène et le nonatriène.

- III. Des constantes réfractométriques de l'allo-ocimène.
- IV. Des constantes réfractométriques des butadiènes méthylés.
- V. Des constantes réfractométriques de l'ocimène.
- VI. Des constantes réfractométriques du diméthyl-2-6-octane.

I.

Sur les formules de constitution de l'ocimène et de l'allo-ocimène.

Dans un mémoire précédent, j'ai signalé les résultats des ozonisations, que j'ai faites en 1908 dans le laboratoire du Prof. C. D. HARRIES avec l'ocimène, le dihydro-ocimène

et l'allo-ocimène. Je n'étais pas encore à même alors d'indiquer les conséquences des dédoublements observés, car il fallait encore compléter ces expériences sur quelques points, comme on le verra dans les pages suivantes^{1).}

Dans le laboratoire de chimie organique de Leyde, l'allo-ocimène fut ozonisé avec de l'ozone de 5—8%. Un ozonide se formait qui se dissolvait presque totalement dans l'eau. La solution aqueuse donnait seulement des traces d'un produit qui, en réagissant avec la phénylhydrazine, se transformait dans une substance du point de fusion de 230°. Il est évident, que l'ozonide donnant ce produit de décomposition, se forme surtout par l'action de l'ozone de très haute concentration. C'est alors un produit de décomposition anormale. Dans cette ozonisation je n'observai pas de dégagement de trioxyméthylène. Le dihydro-allo-ocimène fut ozonisé de même; je le préparai en partant des parties de l'allo-ocimène, possédant le point d'ébullition le plus élevé. La solution aqueuse des produits de décomposition de l'ozonide ne donnait que faiblement la réaction sur le pyrrol; la présence de l'acétone ne put être prouvée; par contre je constatai celle d'une aldéhyde ou cétone, ayant un point d'ébullition plus élevé, situé à environ 80°. Je ne pus l'identifier. L'acide lévulique ne put être séparé du produit de la réaction, quoiqu'on l'eût traité de la même manière qu'autrefois le liquide correspondant du dihydro-ocimène.

La solution aqueuse de l'ozonide de l'ocimène, contenant les produits non volatils, donnait avec de la poudre de zinc une forte réaction sur le pyrrol.

En se fondant sur les faits expérimentaux, mentionnés ici et dans le mémoire précédent, il est évident, que dans la molécule de l'allo-ocimène le groupe suivant peut

¹⁾ On trouvera les mémoires précédents; ce Recueil **26**, 157 (1907); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 2083 (1908) et ce Recueil **27**, 422 (1908).

²⁾ Comparez mon 3^{me} mémoire, p. 430.

être constaté: „ $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} = \overset{\text{H}}{\text{C}} -$ ”. Par contre ce groupe ne

peut être présent dans la molécule du dihydro-allo-ocimène, car il fut impossible d'obtenir une quantité appréciable d'acétone, en ozonisant cette substance. Il résulte de ceci que dans la molécule de l'allo ocimène une liaison double con-

juguée se joint à ce groupe: „ $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} = \overset{\text{H}}{\text{C}} -$ ”. On obtient

alors dans l'allo-ocimène le groupe suivant:

$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} = \overset{\text{H}}{\text{C}} - \overset{\text{H}}{\text{C}} = \overset{\text{H}}{\text{C}} -$. En considérant en outre, qu'on

n'a pas constaté la formation de trioxyméthylène par de l'ozone de 5—8 %, la formule de constitution deviendra la

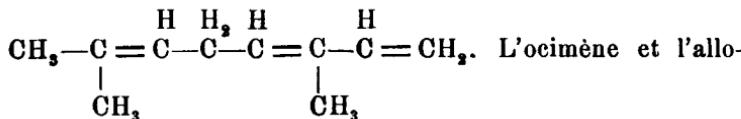
suivante: $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} = \overset{\text{H}}{\text{C}} - \overset{\text{H}}{\text{C}} = \overset{\text{H}}{\text{C}} - \overset{\text{H}}{\text{C}} = \overset{\text{H}}{\text{C}} - \text{CH}_3$. La déduc-

tion reste incertaine, tant qu'on n'aura examiné des quantités beaucoup plus grandes d'ozonides, ce qui en ce moment est impossible faute de matière. En outre quand même une migration de la troisième liaison double aurait eu lieu pendant l'hydrogénéation, cette preuve de la formule de constitution perdrat sa vigueur. C'est pourquoi je veux me servir encore provisoirement du nom d'allo-ocimène.

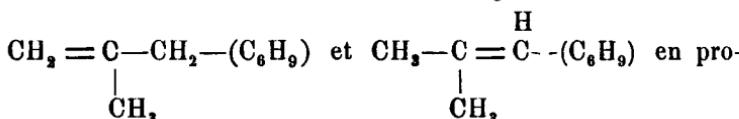
Quant à l'ocimène, on sera forcé d'accepter la formule suivante: „ $\text{H}_2\text{C} = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \overset{\text{H}_2}{\text{C}} - \overset{\text{H}}{\text{C}} - \overset{\text{H}}{\text{C}} = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \overset{\text{H}}{\text{C}} = \text{CH}_2$ ” la quan-

tité d'acétone, qu'on a isolée, n'étant que la moitié de la quantité correspondante d'acétone obtenue avec l'allo-ocimène. De plus, la réaction sur le pyrrol ne pouvait se faire avec

une substance possédant la formule de constitution suivante:



ocimène seraient donc des mélanges de substances, possédant les formules de constitution partielles suivantes:



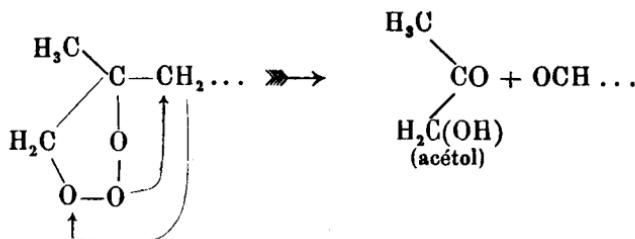
portions inégales ¹⁾). Cependant il faut distinguer encore les parties de l'allo-ocimène, possédant le point d'ébullition le plus élevé, de celles qui ont un point d'ébullition plus bas. Dans ces dernières parties, on pourrait trouver un stéréoisomère de l'ocimène. Des expériences nouvelles que j'ai déjà commencées décideront ici. Il faut remarquer encore, que je ne crois pas avoir prouvé suffisamment la présence de l'acide malonique ou de l'aldéhyde malonique comme produit d'oxydation de l'ocimène. J'espère que plus tard une identification définitive sera possible de la substance, qui est un produit secondaire et qui a un dérivé du point de fusion 230°; j'ai obtenu déjà des indications dans cette direction, qui sont favorables à l'hypothèse émise. La-dessus encore ce qui suit. Le produit du point de fusion 230° ressemble beaucoup à l'osazone du diacétyle. J'ai trouvé ²⁾ pour la composition centésimale les valeurs suivantes: C 72.36, H 7.40 et N 21.08. On calcule pour l'osazone du diacétyle les valeurs suivantes: C 72.14, H 6.82 et N 21.04, tandis que comme point de fusion on trouve indiqué 239°. Les écarts peuvent être mis sur le compte d'impuretés.

¹⁾ Comparez à ce sujet les études de M.M. HARRIES und ALFRED HIMMELMANN: Zur Kenntnis der Verbindungen der Citronella-Reihe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 41, 2187 (1908) et C. D. HARRIES, Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen, S 482, 504 und 530 (1916).

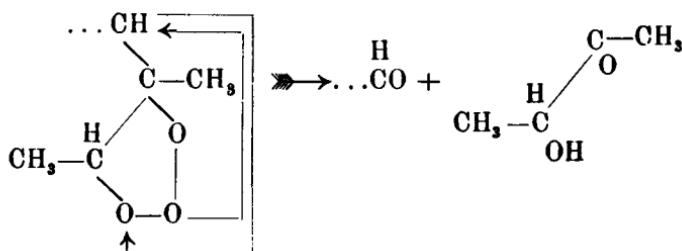
²⁾ Ce Recueil 27, 430 (1908).

L'hypothèse que j'ai émise concernant la formation de cette substance, est justifiée par une note de M. HARRIES¹⁾ sur une nouvelle réaction secondaire, observée dans le dédoublement des ozonides.

L'ozonide du citronellal se décompose alors comme suit:



Dans la formule proposée pour la partie de l'allo-ocimène, ayant le point d'ébullition le plus élevé, on rencontre un groupe analogue, possédant un atome de carbone tertiaire, lié doublement à un côté. Ainsi on peut prévoir la réaction suivante:

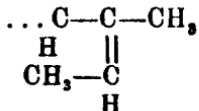


Ce produit, le butanolon 2.3, substance pas encore connue, formerait avec la phénylhydrazine, l'osazone du diacétyle; de même que M. F. COMBERG²⁾ dans le laboratoire de M. HARRIES a observé la formation de l'osazone du méthylglyoxal en partant de l'accétol. Si l'hypothèse est juste, on obtiendra la même osazone du diacétyle, en faisant réagir l'ozone de très haute concentration sur l'octatriène et en décomposant l'ozonide par l'eau; ainsi on pourra vérifier

¹⁾ Untersuchungen über das Ozon etc., S 510 (1916).

²⁾ Lieb. Ann. 410, 40 (1915).

cette hypothèse ¹⁾), l'octatriène possédant le même groupe:



Avant qu'on ne connût cette nouvelle réaction des ozonides, (connaissance de date récente), la formation de ce produit du point de fusion 230°, formait le plus grand obstacle pour la déduction des formules, étant la seule substance qu'on eût pu isoler dans l'ozonisation en quantité suffisante pour en faire l'analyse. En tout cas il était impossible qu'un tel produit se fût formé aux dépens d'un ozonide d'un stéreo-isomère de l'ocimène.

Je me suis demandé aussi si le produit ne pouvait être l'osazone de l'aldéhyde fumaroïque dont les propriétés ne s'écartent que peu de celles que j'ai trouvées. J'ai essayé de vérifier si un 1. 3. 5. triène tétraméthylé (latéralement), présent dans l'allo-ocimène, donnerait cet aldéhyde, en ozonisant en 1909 à Leyde le s-hexatriène de M.M. VAN ROMBURGH et VAN DORSSSEN. J'ai trouvé cette superposition invraisemblable; en outre je suis arrivé à démontrer de notables différences entre la composition et le mode de dédoublement de l'ozonide de cette substance et ceux de l'allo-ocimène. Un examen plus approfondi serait à souhaiter.

En émettant, dans mon premier mémoire sur l'ocimène, l'hypothèse de stéreo-isomérie, je comptais en faire la vérification par des recherches ultérieures ²⁾. C'est à cette fin que je fis les ozonisations, à Kiel, dont j'ai publié les résultats, sans y ajouter de discussion théorique. A ce moment

¹⁾ Par suite des circonstances économiques actuelles cette vérification est en ce moment impossible, l'alcool propylique normal, un des produits bruts, n'étant plus en vente en quantité suffisante. A cause de cela je n'ai pu préparer des dérivés des alcools, décrits ci-après.

²⁾ J'ai fini ma thèse avec les mots suivants: „zij (de formules) moeten bij den tegenwoordigen stand onzer kennis aldus geschreven worden.”

M.M. AUWERS et EISENLOHR ont indiqué ¹⁾ une formule de constitution possible pour l'allo-ocimène; c'est la même donnée dans ce mémoire. Je la connaissais, l'ayant établie déjà deux années auparavant au moyen des données obtenues à Leyde en 1909, et que j'expose ici. Cependant elle était mal fondée alors. Le produit de décomposition, qui avec la phénylhydrazine avait formé le dérivé du point de fusion de 230°, échappait ainsi à toute explication. Il fallait donc admettre la présence d'une autre substance, un dérivé du 1.3.5-hexatriène aussi, dans l'allo-ocimène. Ainsi j'en ai informé M. v. AUWERS dans une correspondance, que je lui ai adressée en Avril 1910, tandis que plus tard au 13me Congrès de physiciens et médecins néerlandais à Groningue j'ai discuté ²⁾ l'hypothèse de la présence d'un 1.3.5-triene dans l'allo-ocimène, quelques mois avant la publication du mémoire de M.M. AUWERS et EISENLOHR. Dans cette étude on donne comme mon opinion, que l'ocimène et l'allo ocimène seraient des stéréomères, tandis que j'avais prié au contraire M. v. AUWERS d'insérer de ma part comme „Privatmitteilung“ la remarque, que la partie de l'allo-ocimène possédant le point d'ébullition le plus élevé, contiendrait un 1.3.5-triene; pour cela je m'étais fondé sur les propriétés réfractométriques de l'allo-ocimène en dehors des résultats de l'ozonisation ³⁾. Je ferai remarquer encore que la formule proposée par M.M. v. AUWERS et EISENLOHR était fondée seulement sur le fait que l'acétone avait été décelée par moi dans l'ozonisation, et que les données réfractométriques seules sont insuffisantes pour l'établir. La formation des autres produits,

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 84, 41 (1911).

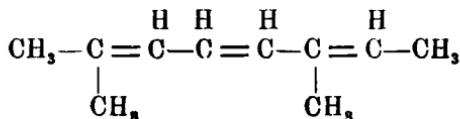
²⁾ Handelingen van het 13de Nederlandsche natuur- en geesteskundig congres (20 - 22 April 1911), bl. 206.

³⁾ Déjà, le fait, que l'ozonide de l'allo-ocimène donne un autre produit de décomposition que celui de l'ocimène, suffit pour rejeter l'hypothèse de stéréo-isomérie; on peut exclure l'application des règles réfractométriques.

décelés dans l'ozonisation de 1908, le trioxyméthylène et le produit, donnant le dérivé du point de fusion de 230°, étaient en désaccord avec cette formule. Dans l'espoir que les faits contradictoires trouveraient une explication, j'ai attendu jusqu'ici pour publier la formule en question, pour laquelle M. HARRIES vient d'émettre de nouvelles vues, quant au dédoublement des ozonides, et pour laquelle le résultat provisoire de mes synthèses donne une première vérification¹⁾. Pourtant en ce faisant j'hésite encore, les données étant insuffisantes; en particulier parce que l'allo-ocimène pourrait contenir deux corps différents, à distinguer un peu par leurs points d'ébullition mais à séparer difficilement. Il ne sera pas facile non plus de déceler l'ocimène dans l'allo-ocimène; on rencontre les mêmes difficultés dans l'examen des produits de l'hydrogénéation.

II.

*Sur les constantes réfractométriques de la substance,
possédant la formule suivante:*



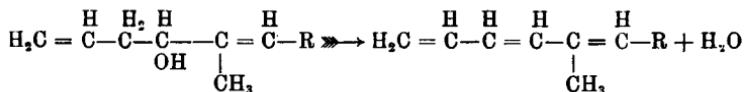
*déduites d'observations de nouveaux triènes synthétiques,
l'octatriène et le nonatriène.*

Dès que, en 1909, la formule proposée de l'allo-ocimène eut été déduite, j'essayai des synthèses, dont on trouvera le résultat provisoire dans les pages suivantes. Je réussis à préparer les hydrocarbures méthyl 5-heptatriène-1-3 5 (octatriène) et méthyl-5-octatriène 1-3-5 (nonatriène). Comme produits intermédiaires je préparai deux homologues du

¹⁾ D'ailleurs je reconnaiss volontiers, qu'il m'a été fort agréable de savoir que des savants comme M.M. v. AUWERS et EISENLOER s'étaient déclarés pour la formule de constitution de l'allo-ocimène, que j'ai essayée d'établir.

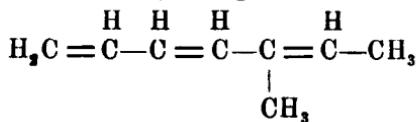
vinylallylcarbinol par une méthode opératoire, que j'ai élaborée¹⁾ il y a quelque temps avec l'aldéhyde crotonique.

De ces substances les éléments de l'eau peuvent être séparés seulement en donnant naissance à un 1-3-5 triène, comme l'indique l'équation suivante:



Ces hydrocarbures possèdent dans leurs formules la même succession de liaisons doubles, et le système conjugué de liaisons doubles est interrompu au centre par un groupe méthyle de la même manière qu'on le trouve dans la formule de constitution proposée pour l'allo-ocimène. Seulement les deux groupes méthyles latéraux manquent, ce qui ne sera probablement pas de grande importance pour les propriétés réfractométriques.

A. Préparation de méthyl-5-heptatriène-1-3-5 (octatriène)

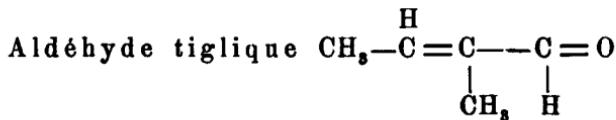


a) Aldéhyde tiglique. On commença par préparer le méthyl-5-heptadiène-1-5-ol-4 en partant de l'aldéhyde tiglique. J'obtins cette dernière substance en suivant le procédé de M.M. GRIGNARD et ABELMANN²⁾; je purifiai l'aldéhyde par fractionnement sous pression réduite. J'obtins 31.5 gr. du point d'ébullition de 63.2°—65° sous 119 mm. et encore 22 gr. du point d'ébullition de 115°—119° sous 760 mm., en partant de 125 gr. d'aldéhyde propylique et 150 gr. d'aldéhyde acétique. Je vérifiai la pureté de la

¹⁾ C. J. ENKLAAR, Chem. Weekbl. **10**, 60 et 188 (1913); Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **49**, 211 (1916).

²⁾ Bull. soc. chim. [4] **7**, 639 (1910).

partie principale par une détermination de la dispersion:

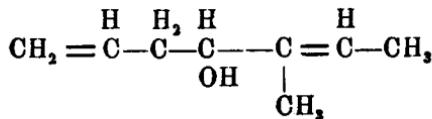


$d_4^{14} = 0.8723$; donc ¹⁾ $d_4^{9.6} = 0.8764$; $n_\alpha = 1.44706$; $n_D = 1.45117$;
 $n_\beta = 1.46148$; $n_\gamma = 1.47080$ à 9.6° ,

Calculé pour	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$\text{C}_5\text{H}_8\text{OF} :$	24.678	24.833	0.502	0.792
Trouvé:	25.631	25.836	0.713	1.170
E M	+ 0.953	+ 1.003	+ 0.211	+ 0.378
E Σ	+ 1.14	+ 1.20	+ 42 %	+ 48 %

Ces valeurs-ci sont un peu plus élevées que celles qu'il faut attendre d'un aldéhyde, possédant un système de soudures doubles, interrompu une fois au centre. Probablement s'agit-il ici d'une impureté, peut-être d'un aldéhyde cyclique. L'aldéhyde α -méthyl- β -éthyle-acroléine, l'homologue supérieur, a un poids spécifique moins élevé, tandis qu'on peut l'obtenir plus facilement à l'état pur selon M. EISENLOHR ²⁾.

b) Préparation de méthyl-5-heptadiène-1-5-ol-4.



26 gr. d'aldéhyde tiglique du point d'ébullition de 63.2° — 65° sous 119 mm., furent mêlés avec 36.5 gr. de bromure d'allyle du point d'ébullition de 69.3° — 70° sous 762 mm. et un volume égal d'éther anhydre; le mélange fut versé, lentement par petites quantités sur 28.6 gr. de zinc (excès). La réaction s'écoula lentement: en ajoutant une deuxième fois de l'éther, je constatai la formation d'un

¹⁾ Pour calculer les variations du poids spécifique avec la température, je me suis servi ici et partout dans les pages suivantes du coefficient 0.00093. Comparez à ce sujet. Prof. Dr. W. A. ROTH und Dr. F. EISENLOHR, Refraktometrisches Hilfsbuch, S 75 (1911).

²⁾ Habilitationsschrift, S 63, Greifswald (1910).

précipité volumineux et gris. Il restait 9.1 gr. de zinc; 19.5 gr. de zinc étaient entrés en réaction (calculé sur la quantité de bromure 19.6 gr. de zinc); 1.5 gr. d'aldéhyde était en excès. La réaction fut faite une seconde fois avec un échantillon d'aldéhyde moins pur (22 gr.) du point d'ébullition de 115°—119°, qui fut obtenu par un fractionnement répété de résidus du fractionnement antérieur. Il restait alors, pas moins de 2.2 gr. de la quantité de zinc théorique (16.6 gr.) mise en réaction. Il ne se formait aucun précipité. Après avoir traité les produits de la réaction comme je l'ai décrit antérieurement (au lieu de sécher la solution éthérée sur le sulfate de sodium, je me suis servi cette fois de chlorure de calcium) j'obtins de la fraction principale sous 21 mm. les fractions suivantes: 1. 19 gr. passant entre 78°—79°, exempt de brome; 2. 7 gr. passant entre 80°—115°, de même exempt de brome; 3. résidu 1 gr. Le thermomètre s'arrêta encore un moment à 110°—112°. La 1^e fraction contient de l'alcool déjà assez pur. Rendement calculé sur le zinc disparu 50.3 %. Perte de substance 6 gr. = 16 %.

Analyse et propriétés physiques du méthyl-5-heptadiène-1-5-ol.-4.

Subst. 0.1246 gr.; CO₂ 0.3491 gr.; H₂O 0.1216 gr. — Trouvé: C % 76.41; H % 10.92, Calculé pour C₈H₁₄O: C % 76.12, H % 11.19.

La fraction 1. Avait le point d'ébullition 172°—173° sous 760 mm., tandis que la substance se décomposait. La même fraction avait les constantes physiques suivantes:

$d_4^{12.2} = 0.8766$; $n_{\alpha} = 1.46174$; $n_D = 1.46481$; $n_{\beta} = 1.47278$; $n_{\gamma} = 1.47945$ à 11°.8.

Calculé pour	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
C ₈ H ₁₄ O _{1/2} :	39.490	39.733	0.80	1.271
Trouvé:	39.508	39.735	0. 1	1.297
E M	+ 0.018	+ 0.002	+ 0.01	+ 0.026
E Σ	+ 0.014	+ 0.002	1.2 %	2 %

Le méthylheptadiénol a une odeur fraîche rappelant un peu celle du menthol. L'oxygène de l'atmosphère est absorbé

rapidement. Un échantillon, placé dans un flacon, qui fut ouvert de temps en temps, absorba en quelques mois à la température ordinaire 6 % de son poids en oxygène. A l'analyse, on n'obtient de bon résultat qu'en faisant la combustion à l'aide de chromate de plomb (comparez le supplément).

Dédoublement du méthyl-5-heptadiène-1-5-ol-4 en octatriène et eau.

15 Gr. de méthyl-5-heptadiène-1-5-ol-4 furent mêlés avec 25 gr. de bisulfate de potassium soigneusement pulvérisés et chauffés dans un bain de sable sous 70—100 m.m., pendant qu'on faisait passer par l'appareil un courant d'acide carbonique¹⁾. On obtint 4 gr. d'hydrocarbure. Ils furent lavés avec une solution de potasse caustique, afin d'éloigner une petite quantité d'acide sulfureux, puis séchés sur du chlorure de calcium. Je distillai ensuite sous pression atmosphérique en présence de sodium. En opérant de cette manière, je perdis beaucoup de substance par cause de polymérisation, ce que je n'avais pas prévu. J'obtins 0.9 gr. qui avaient passé entre 138°.8—141°.6 sous 760 m.m. Dans une deuxième préparation plus heureuse je partis d'un échantillon d'alcool moins pur. Il se forma 6.5 gr. d'hydrocarbure, qui donnèrent les fractions suivantes par un fractionnement répété sous 96 m.m., en présence de l'alliage liquide de potassium et de sodium: 1. 78° 82° (0.6 gr.), 2. 82°—83°.5 (2.1 gr.); 3. 83°.5—85° (0.65 gr.); ensemble 3.35 gr. Le résidu se perdit de nouveau par suite de polymérisation.

Analyse et propriétés physiques de l'octatriène.

Subst. 0.1217 gr.; CO₂ 0.3956 gr.; H₂O 0.1281 gr. — Trouvè: C % 88.64; H % 11.77, calculé pour C₈H₁₂: C % 88.81, H % 11.19.

¹⁾ C'est la méthode opératoire de M.M. v. AUWERS et MOOSBRÜGGER, Lieb. Ann. 387, 167 (1912).

Dès que le fractionnement avait eu lieu, les constantes physiques suivantes furent déterminées:

1^{re} fraction: $d_4^{11.2} = 0.7891$; $n_\alpha = 1.51798$, $n_D = 1.52595$; $n_\beta = 1.54806$; $n_\gamma = 1.56939$ à $14^\circ.7$. 2^{me} fraction: $d_4^{10.8} = 0.7938$; $n_\alpha = 1.52475$; $n_D = 1.53301$; $n_\beta = 1.55618$; $n_\gamma = 1.57854$ à $15^\circ.3$. 3^{me} fraction: $d_4^{11.3} = 0.7965$; $n_\alpha = 1.52620$; $n_D = 1.53466$; $n_\beta = 1.55811$; $n_\gamma = 1.58114$ à $15^\circ.0$.

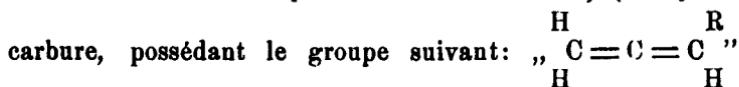
Calculé pour	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$C_8H_{12-\frac{1}{3}}$:	37.469	37.742	0.886	1.399
fr. 1	41.686	42.222	2.011	3.409
Trouvé: fr. 2	{ 41.938	{ 42.490	{ 2.083	{ 3.530
fr. 3	{ 41.868	{ 42.430	{ 2.099	{ 3.584
	fr. 1 { + 4.217	{ + 4.480	{ + 1.125	{ + 2.010
E M	fr. 2 { + 4.469	{ + 4.748	{ + 1.197	{ + 2.131
	fr. 3 { + 4.399	{ + 4.688	{ + 1.213	{ + 2.185
	fr. 1 { + 3.905	{ + 4.148	{ + 127 %	{ + 144 %
E Σ	fr. 2 { + 4.138	{ + 4.396	{ + 135 %	{ + 152 %
	fr. 3 { + 4.073	{ + 4.341	{ + 137 %	{ + 156 %

L'octatriène de la première préparation a des valeurs moins élevées par suite de polymérisation, à savoir les suivantes: $d_4^{12.6} = 0.7968$; $E \Sigma \alpha = 2.84$; $E \Sigma$ Disp. $\beta - \alpha = 102\%$; $E \Sigma$ Disp. $\gamma - \alpha = 117\%$.

Propriétés chimiques de l'octatriène.

L'hydrocarbure est très instable en particulier contre l'action d'acides. Une solution d'acide sulfurique de 2% dans l'acide acétique glacial polymérise l'octatriène à 40° en moins d'une minute. Alors une huile brune se précipite, qui se solidifie partiellement, quand elle est mise en contact avec de l'alcool. En chauffant la substance avec une solution alcoolique de potasse caustique, on voit la solution se colorer en brun. En vain j'essayai d'hydrogénérer l'octatriène avec le sodium et l'alcool; la substance se résinifiait presque en totalité. En partant de 2.7 gr. d'octatriène, je n'obtins que 0.4 gr. d'un produit d'hydrogénéation, bouillant entre $133^\circ - 135^\circ$, quantité insuffisante pour un examen approfondi. Une quantité de brome, correspondant à deux

atomes par molécule d'hydrocarbure, fut absorbée facilement, à une température de -20° ; j'obtins un bromure huileux en solution d'essence de pétrole. Cette huile absorba encore lentement deux atomes de brome, calculés par molécule du dibromure; l'huile qui s'en forma possédait une odeur de camphre, et n'absorbait que difficilement le brome. L'addition d'hypoazotide donnait de rechef une huile. En chauffant l'hydrocarbure en solution éthérée avec du sodium (1 at. par mol. de carbure) pendant 24 heures à 100° , il ne se formait aucun produit de substitution¹⁾ (an hydro-



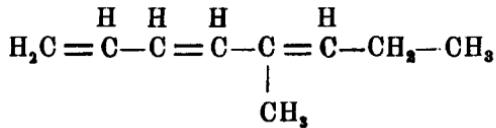
n'était donc pas présent). En chauffant l'hydrocarbure avec la même quantité de sodium sans agent dissolvant, une polymérisation eut lieu; le produit qui se forma, ressemblait à du caoutchouc artificiel. Il était transparent, visqueux et élastique; il se laissait étirer en fils de quelques d.m. de longueur qui se rétrécissaient légèrement. Le petit morceau se laissait étendre en le roulant, mais il n'était pas élastique sous pression. Il se dissolvait assez rapidement dans le benzène, et l'alcool le précipita de cette solution comme une poudre blanche et fine. Au contact de l'air, il devenait rapidement fragile.

L'octatriène吸爾特
L'octatriène absorbe très vite l'oxygène; il est presqu'impossible d'obtenir un échantillon, tout à fait exempt de résine; qui ne se dissout pas dans l'alcool. Il fut prouvé que, parmi les agents oxydants spéciaux, la solution ammoniacale d'oxyde d'argent n'avait aucune action sur l'octatriène. Par contre, en chauffant une solution alcoolique de sublimé corrosif avec l'hydrocarbure, on vit se former immédiatement

¹⁾ Ainsi M.M. GUSTAVSON et DEMJANOFF ont démontré, qu'un atome d'hydrogène dans la molécule de l'allène (après transformation) peut être substitué par un atome de sodium (Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 201 (1888)).

ment un abondant précipité de calomel¹⁾). Vraisemblablement l'octatriène peut former une combinaison isonitrosylique, comme le fait le cyclopentadiène²⁾. On mêla des quantités calculées de l'octatriène, de nitrite d'éthyle et d'éthylate de sodium en solution alcoolique. On observait un dégagement de chaleur. Le liquide se colorait en brun. Après épuisement à l'éther, on acidula et on épousa de nouveau à l'éther. On obtint une huile presqu'incolore, qui se dissolvait dans la potasse caustique avec une couleur rouge-brun: en acidulant la dernière solution, l'huile incolore se précipita de nouveau. Pour une investigation approfondie, je manquais de substance. Il n'est pas certain que l'octatriène puisse entrer en réaction avec le nitrate d'éthyle; on ne constatait pas d'action avec les cétones (l'acétone, l'acétophénone) en présence d'éthylate de sodium. L'octatriène montre une différence avec le cyclopentadiène en ce que les atomes d'hydrogène du groupe CH₂ actif sont moins mobiles. Avec d'autres hydrocarbures, diènes ou triènes forméniques, on n'a pas encore observé de telles propriétés chimiques; l'isoprène ne donne aucune de ces réactions.

B. Préparation du méthyl-5-octatriène-1-3-5.



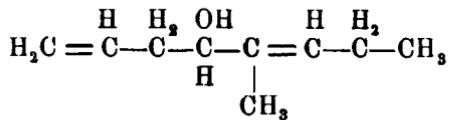
L' α - β -méthyléthylacroléine fut préparée suivant le procédé

¹⁾ Il ne faut pas en conclure, qu'un hydrocarbure, homologue de l'allène, soit présent dans l'octatriène; dans ce cas on aurait vu se former un produit de substitution, en chauffant l'octatriène avec le sodium en solution éthérée, ce qui n'est pas arrivé. Dans la littérature on ne trouve mentionné ce moyen d'établir la constitution d'un hydrocarbure que par M. REIF; pour autant que je sacbe, l'allène seul donne la réaction, comme l'a constaté GUSTAVSON. Par ceci la remarque, que j'ai faite (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 49, 211) sur la constitution de l'heptatriène cesse d'être de rigueur. Cependant on peut prouver la constitution de cet hydrocarbure autrement.

²⁾ J. THIELE, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 666 et 34, 68 (1901).

de M.M. GRIGNARD et ABELMANN¹⁾. L'aldéhyde fut mise en réaction comme l'aldéhyde tiglique. La formation d'un produit cristallin ne fut pas constatée pendant la réaction. En partant de 17.5 gr. de l'aldéhyde du point d'ébullition de 137°—139° sous 770 m.m., j'obtins 12.1 gr. d'alcool assez pur, passant entre 85°.5—87° sous 18 m.m. et exempt de brome. Rendement 55.6%, calculé sur la quantité de zinc, qui a disparu (10.1 gr.). Le bromure d'allyle, qui fut mis en réaction, passait entre 69°.5—70°.5 sous 767 m.m. La fraction 85°.5—87° avait les constantes physiques suivantes :

Méthyl-5-octadiène-1-5-ol-4.



$$d_4^{20,1} = 0.8644; \quad n_\alpha = 1.45867; \quad n_D = 1.46177; \quad n_\beta = 1.46963; \quad n_\gamma = 1.47617 \text{ à } 17^\circ.2^\circ$$

Calculé pour C ₉ H ₁₆ O _{1/2} :	M _α 44.088	M _D 44.351	M _β —M _α 0.870	M _γ —M _α 1.386
Trouvé:	44.147	44.405	0.906	1.444
E M	+ 0.059	+ 0.054	+ 0.036	+ 0.058
E Σ	+ 0.004	+ 0.004	+ 4 %	+ 4 %

En fractionnant de nouveau le produit, j'obtins les trois fractions suivantes: 1. 1.7 gr. passant entre 81°—84° sous 17 m.m.; 2. 3.7 gr. passant à 84° sous 15 m.m.; 3. 4.5 gr. passant entre 84°—86° sous 15 m.m. Les fractions avaient les constantes physiques suivantes:

1. $d_4^{18,5} = 0.8654; \quad n_\alpha = 1.45746; \quad n_\beta = 1.46872; \quad n_\gamma = 1.47559 \text{ à } 17^\circ.1^\circ$
2. $d_4^{18,5} = 0.8659; \quad n_\alpha = 1.45876; \quad n_\beta = 1.46951; \quad n_\gamma = 1.47606 \text{ à } 17^\circ.2^\circ$
3. $d_4^{18,5} = 0.8662; \quad n_\alpha = 1.45926; \quad n_\beta = 1.46910; \quad n_\gamma = 1.47559 \text{ à } 16^\circ.8^\circ$

¹⁾ Bull. Soc. chim. [4] 7, 639 (1910).

Calculé pour $C_9H_{16}O\frac{1}{2}$:	M_α	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Trouvé:	1. 44.092 2. 44.160 3. 44.165	0.870 0.934 0.889 0.813	1.386 1.498 1.427 1.346
E M	1. + 0.004 2. + 0.072 3. + 0.077	+ 0.064 + 0.019 - 0.057	+ 0.112 + 0.041 - 0.040
E Σ	1. + 0.003 2. + 0.05 3. + 0.05	+ 7 % + 2.2 % - 6.5 %	+ 8 % + 2.9 % - 3.8 %

En comparant ainsi les fractions, je trouvais des différences; c'est pour cette raison, qu'en préparant les hydrocarbures je mis en réaction les fractions de l'alcool séparément, à savoir la 2^{me} et la 3^{me} fraction. Point d'ébullition de la deuxième fraction 184°—185° sous 764 m.m.; elle est estimée selon SIWOLOBOFF¹⁾.

Analyse:

Subst. 0.1125 gr.; CO₂ 0.3185 gr.; H₂O 0.1172 gr. — Trouvé: C % 77.21; H % 11.65, calculé pour C₉H₁₆O: C % 77.07; H % 11.51.

Le méthyl-5-octadiène-1-5-ol-4 possède une odeur, analogue à celle du méthyl-5-octadiène-1-5-ol-4.

Déhydratation du méthyl-5-octadiène-1-5-ol-4.

La réaction s'est faite selon la même méthode opératoire employée avec l'octatriène. La 2^{me} fraction donnait 1.2 gr. d'hydrocarbure, passant entre 79°—84° sous 20 m.m.; la 3^{me} fraction donnait de même 1.7 gr. de carbure, passant entre 84°—88° sous 36 m.m. Pour savoir à quel degré les impuretés des alcools exercent une influence sur les propriétés des hydrocarbures, j'examinai ceux-ci séparément; 1^{re} préparation: d₄^{19.2} = 0.8026; n_α = 1.51845; n_β = 1.54760; n_γ = 1.56839 à 21°.5; 2^{me} préparation: d₄^{19.4} = 0.8024; n_α = 1.51963; n_β = 1.54926; n_γ = 1.57050 à 22°.1. En

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 795 (1886).

partant de ces constantes, on peut calculer les différences suivantes:

Diff. E $\Sigma_\alpha = 3.51 - 3.43 = 0.08$; diff. E $\Sigma_{\beta-\alpha} = 128\% - 126\% = 2\%$; diff. E $\Sigma_{\gamma-\alpha} = 147\% - 143\% = 4\%$.

Comme la concordance était assez satisfaisante, les liquides furent réunis et le tout fut soumis à la distillation fractionnée. J'obtins trois fractions, dont la première passait un peu au dessous de 85°, la deuxième entre 85°—87° et la troisième à 87° ou à une température, un peu plus élevée sous 36 m.m. Les fractions montraient des différences notables; la 1^{re} et la 3^{me} avaient les constantes suivantes:

Constantes physiques des fractions du nonatriène.

$$1. \ n_\alpha = 1.50873; \ n_D = 1.51584; \ n_\beta = 1.53568; \ n_\gamma = 1.55452 \text{ à } 28^\circ.0$$

$$3. \ n_\alpha = 1.52465; \ n_D = 1.53849; \ n_\beta = 1.55632 \text{ à } 28^\circ.2.$$

Calculé pour	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$C_9H_{14}\left \frac{1}{3}\right.$:	42.067	42.359	0.956	1.518
Trouvé:	{ 1. 45.607	{ 46.143	{ 2.017	{ 3.404
	{ 3. 46.815	{ 47.473	{ 2.341	{ — —
E M	{ 1. + 3.540	{ + 3.784	{ + 1.061	{ + 1.891
	{ 3. + 4.748	{ + 5.114	{ + 1.385	{ — —
E Σ	{ 1. + 2.90	{ + 3.10	{ + 111 %	{ + 125 %
	{ 3. + 3.89	{ + 4.19	{ + 145 %	{ — —

Point d'ébullition. J'ai essayé d'estimer le point d'ébullition de l'hydrocarbure selon SIWOLOBOFF, mais pendant l'opération le liquide se polymérisa, ce qui causa une élévation du point d'ébullition après quelques minutes déjà. Je trouvai pour les fractions de l'hydrocarbure sous 760 m.m.: 1^{re} fraction: a) 162°—164° b) après quelques minutes avec le même échantillon 170°; 2^{me} fraction 172°—173°; 3^{me} fraction 179°. Le résultat n'est donc pas satisfaisant. D'après un calcul des points d'ébullition de l'hydrocarbure sous 36 m.m., où la partie principale passait à 86° et (en employant le même manomètre) du méthylheptadiénol sous 40 m.m. où le liquide passait à 94°, le

point d'ébullition de la 2^{me} fraction serait de 166°. Comme valeurs approximatives des points d'ébullition des fractions on obtient ainsi les chiffres suivants: 1. 162°—164°; 2. 164°—166°; 3. 166°—167°; tous sous pression normale.

Analyse du nonatriène.

Subst.: 0.1159 gr.; CO₂ 0.3760 gr.; H₂O 0.1202 gr.
Trouvé: C % 88.47; H % 11.60; calculé pour C₉H₁₄: C % 88.44; H % 11.56.

Le nonatriène a une odeur agréable, rappelant un peu celle de l'anis; les propriétés chimiques seront probablement analogues à celles de l'octatriène; j'ai l'intention de l'examiner encore.

Valeurs réfractométriques du groupe suivant: CH₃—C=—C—CH₂—C=—C—CH₃,

En considérant maintenant les valeurs obtenues, il semble que celles de l'octatriène soient les plus propres à fournir du matériel pour en dériver la valeur normale du système

suivant: H₂C=—C—CH₂—C=—C—CH₃—R. Car avec l'octa-

triène les différences des réfractions moléculaires, observées sur les fractions principales, sont petites, tandis que dans la dispersion celles-ci dépassent à peine la faute expérimentale. Les valeurs des fractions du nonatriène diffèrent beaucoup plus entre elles, de sorte qu'il est difficile d'indiquer dans ce cas quelles seraient les valeurs de la fraction principale. Il serait possible par fractionnement répété d'obtenir un liquide, exactement conforme en sa dispersion à celui de l'octatriène et n'en différant que peu quant à la réfraction moléculaire. Il se peut qu'on ait affaire ici à des impuretés, qui dans le nonatriène sont présentes en plus forte quantité que dans l'octatriène. Peut-être ce ne sont que des modifications. Il ne faut pas encore

considérer celles-ci comme des isomères géométriques dans le sens de la théorie VAN 'T HOFF—LE BEL. M. HARRIES a démontré¹⁾, qu'on peut obtenir de l'isoprène, carbure dont la formule exclut l'existence d'isomères géométriques, deux modifications pourtant, qui diffèrent notablement quant à leurs propriétés réfractométriques et qu'il nomme isoprène-A et isoprène B. En tout cas il est évident, qu'avec l'octatriène et le nonatriène, il faut s'attendre à des modifications diverses, ces carbures étant des isoprènes substitués et capables en outre de former des isomères géométriques.

Si je donne ici comme valeurs normales pour le groupe cité plus haut, les moyennes des valeurs obtenues des fractions 2 et 3 de l'octatriène, je n'exclus pas du tout, ce faisant, la possibilité de trouver plus tard une modification possédant un pouvoir réfringent plus fort et une dispersion encore plus forte. On peut tout aussi bien considérer les parties à point d'ébullition moins élevé comme des modifications, le mode de préparation des hydrocarbures excluant la formation d'isomères de constitution. Je me réserve de le vérifier, en employant d'autres agents déshydratants (ou en évitant la présence d'acides dans la décomposition des dérivés des alcools). Ainsi les valeurs normales, dont il a été question, deviennent les suivantes:

$$\begin{aligned} E \Sigma_{\alpha} &= +4.10; \quad E \Sigma_D = +4.37; \\ E \text{ Disp.}_{\beta-\alpha} &= 136\%; \quad E \text{ Disp.}_{\gamma-\alpha} = 154\%. \end{aligned}$$

Selon M.M. AUWERS et EISENLOHR²⁾ ces valeurs étaient les suivantes quand ils partaient de déterminations sur des substances de la série aromatique, à savoir des styrolènes:

$$\begin{aligned} E \Sigma_{\alpha} &= +3.5; \quad E \Sigma_D = 3.7; \\ E \Sigma \text{ Disp.}_{\beta-\alpha} &= 110\%; \quad E \Sigma \text{ Disp.}_{\gamma-\alpha} = 130\%. \end{aligned}$$

Il me semble que les valeurs que j'ai obtenues par l'expérience directe sont plus exactes. En acceptant celles-ci,

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **47**, 1999 (1914). Il faut ajouter encore, que M. HARRIES croit possible que l'isoprène-B soit de l'isoprène impur.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **84**, 43 et 119 (1911).

on obtient, pour les triènes, la même régularité trouvée déjà pour les diènes; c'est à dire que les carbures forméniques donnent des exaltations plus fortes que ceux de la série aromatique. Avec des diènes les différences, dont il est question, sont pour $E\Sigma_{\alpha}$. Réfr. avec une conjugaison non interrompue 0.8, avec une conjugaison interrompue au centre 0.4 et pour $E\Sigma_{\gamma-\alpha}$ Disp. 15 %. Avec les triènes les différences sont plus grandes, resp. 0.6 et 24 % avec une conjugaison, interrompue au centre.

III.

Les constantes réfractométriques de l'allo-ocimène¹⁾.

Il faut distinguer l'allo-ocimène bouillant constamment sous 29 m.m. à 95°, le produit principal, de la partie de l'allo-ocimène, qu'on peut préparer en quantité peu abondante lorsque l'on part de la substance précédente, en la fractionnant à l'aide d'une colonne de LADENBURG et qui a un point d'ébullition plus élevé et une dispersion beaucoup plus grande.

Propriétés physiques de la partie principale de l'allo-ocimène.

Détermination la plus ancienne (1905): $d^{18} = 0.8132$; $n_D^{18} = 1.5358$. Calculé pour $C_{10}H_{16}\overline{S}$: $M_D = 46.977$; trouvé $M_D = 52.182$; $EM = + 5.205$; $E\Sigma = + 3.83$.

2. L'échantillon, dont on partait en 1909, avait un indice

¹⁾ Les constantes réfractométriques de l'allo-ocimène qu'on trouve ici, tiennent lieu de celles que j'ai publiées: ce Recueil 27, 432 (1908) et Journ. f. prakt. Chem. [2] 84, 41 (1911). Je regrette qu'il y ait des fautes de calcul dans ces valeurs-là. Alors le livre si commode „refraktometrisches Hilfsbuch“ de M.M. RÖTHE et EISENLOHR n'existe pas encore. L'allo-ocimène a dans le réfractomètre de ZEISS, l'ordre des couleurs en sens inverse quand on fait la détermination à l'aide du prisme I b. Donc l'interprétation du tableau des indices de réfraction offrait des difficultés.

de réfraction, correspondant assez bien à celui du liquide cité précédemment:

$$n_{\alpha} = 1.52963; n_D = 1.53895; n_{\beta} = 1.56096; n_{\gamma} = 1.58394 \text{ à } 14^{\circ} 0.$$

Calculé pour	M_{α}	M_D	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
$C_{10}H_{16}\overline{ S }$:	46.665	46.977	1.027	1.627
Trouvé:	51.445	52.107	2.516	4.322
E M	+ 4.780	+ 5.130	+ 1.489	+ 2.695
E Σ	+ 3.52	+ 3.17	+ 145 %	+ 165 %

Propriétés de la partie de l'allo-ocimène, ayant le point d'ébullition le plus élevé.

On obtint, en partant de l'échantillon précédent les deux fractions suivantes; la première fraction est la partie principale:

$$a) n_{\alpha} = 1.53673; n_D = 1.54558; n_{\beta} = 1.57020; n_{\gamma} = 1.59494 \text{ à } 15^{\circ} 6$$

$$b) n_{\alpha} = 1.53650; n_D = 1.54584; n_{\beta} = 1.56990; n_{\gamma} = 1.59457 \text{ à } 15^{\circ} 6$$

Calculé pour	M_{α}	M_D	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
$C_{10}H_{16}\overline{ S }$:	44.665	46.977	1.027	1.627
Trouvé:	{ a. 52.117 52.831 2.674 4.606 b. 52.098 52.811 2.669 4.598			
EM {	+ 5.452 + 5.854 + 1.647 + 2.979 + 5.433 + 5.834 + 1.642 + 2.971			
E Σ {	+ 4.01 + 4.30 + 160 % + 183 % + 3.99 + 4.29 + 160 % + 183 %			

4. Détermination de 1905. En fractionnant plusieurs fois une assez grande quantité d'allo-ocimène brut, environ 100 gr., on obtint finalement un échantillon (8 gr.) passant à 95° sous 29 m.m., qui avait $n_D = 1.5447$ à 21° .

Donc trouvé: $M_D = 53.244$; $E M = + 0.207$; $E \Sigma = + 4.60$. Approximativement on peut calculer pour cet échantillon $E \Sigma_{\beta-\alpha} = 169 \%$ et $E \Sigma_{\gamma-\alpha} = 193 \%$, en partant des élévations de 0.30 et 0.34 des pourcentages de $E \Sigma_{\beta-\alpha}$ et de $E \Sigma_{\gamma-\alpha}$, correspondant à des élévations de 0.01 dans la valeur de E_D chez l'allo-ocimène (comparez les valeurs précédentes).

En comparant maintenant ces valeurs-ci aux valeurs normales dérivées plus haut, il faut choisir pour la comparaison les valeurs nommées sous 2. Il est évident, qu'en partant d'une portion plus grande d'octatriène ou de nonatriène, on aurait obtenu une modification, possédant un pouvoir réfringent plus fort que celle qu'on a examinée maintenant; dans ces circonstances il faudrait la comparer à l'échantillon n° 4 de l'allo-ocimène, comme cela se fera le mieux à présent avec l'échantillon n° 2. Tandis qu'ainsi les valeurs de Σ sont en concordance assez satisfaisante (les différences sont resp. + 0.58 et + 0.60), des différences un peu plus grandes se montrent dans la dispersion, à savoir respectivement 9 et 11 %, ce qui n'est pas excessif sur un total d'environ 150 % de la dispersion. Et ceci d'autant moins, quand on considère que dans l'allo-ocimène on trouve relativement plus de la modification fortement dispersante que dans les triènes synthétiques. Dans ce qui précède, j'ai laissé hors de question l'influence des deux groupes méthyles latéraux sur les propriétés réfractométriques du système conjugué des trois liaisons doubles; celle-ci ne sera probablement pas d'importance. Naturellement la différence, qui existe entre les modifications, rend le résultat incertain.

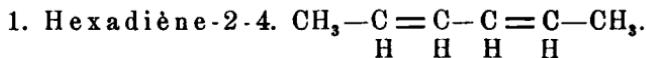
IV.

Sur les constantes réfractométriques des butadiènes méthylés.

Ainsi que pour l'allo-ocimène, il était intéressant d'étudier aussi pour l'ocimène, à quel degré les propriétés réfractométriques de cet hydrocarbure s'accordent avec les règles que M.M. v. AUWERS et EISENLOHR¹⁾ ont établies pour la conjugaison. Et ceci d'autant plus, que l'ocimène est beaucoup plus pur que l'allo-ocimène et que, de plus, sa formule de constitution est mieux établie. J'ai trouvé un bon matériel de comparaison dans les carbures, qui se prépa-

¹⁾ F. EISENLOHR, Habilitationsschrift, Greifswald (1910); K. AUWERS und F. EISENLOHR, Journ. f. pract. Chem. [2] 84, I (1911).

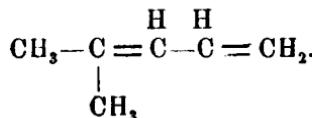
rent dans l'industrie du caoutchouc artificiel. C'est le suivant; j'y ajoute les déterminations de l'hexadiène-2-4 de BRÜHL¹).



Point d'ébullition $77^\circ - 78^\circ$; $d_4^{12.5} = 0.72732$; $n_a = 1.45133$; $n_D = 1.45591$; $n_\beta = 1.46800$; $n_y = 1.47855$ à $12^\circ.5$.

Calculé pour	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_y - M_\alpha$
$C_6H_{10} _{\frac{1}{2}}$:	28.773	28.973	0.653	1.028
Trouvé:	30.380	30.640	0.990	1.570
E M	+ 1.607	+ 1.667	+ 0.337	+ 0.542
E Σ	+ 1.96	+ 2.03	52 %	+ 53 %

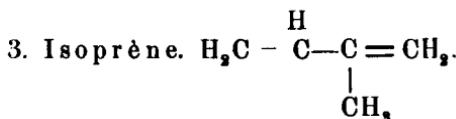
2. α - α -diméthylbutadiène.



La substance provenait des fabriques de matières colorantes d'ELBERFELD. L'échantillon fut distillé en présence de l'alliage liquide de sodium et de potassium. Il passait entre $73^\circ.9 - 74^\circ.8$ sous 750 m.m. On trouva les constantes suivantes:

$d_4^{16} = 0.7229$; $n_a = 1.44125$; $n_D = 1.44580$; $n_\beta = 1.45720$; $n_y = 1.46755$ à 13° .

Calculé pour	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_y - M_\alpha$
$C_6H_{10} _{\frac{1}{2}}$:	28.773	28.973	0.653	1.028
Trouvé:	29.883	30.149	0.934	1.534
E M	+ 1.110	+ 1.176	+ 0.281	+ 0.506
E Σ	+ 1.36	+ 1.44	+ 43 %	+ 49 %



L'échantillon provenant des fabriques de matières colorantes d'ELBERFELD, fut soumis à une distillation fractionnée dans un ballon STÉPHAN²) sur l'alliage liquide de sodium

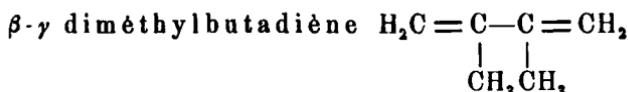
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 3713 (1908).

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42**, 3081 (1909).

et de potassium. On obtint trois fractions, passant resp. entre a) $33^{\circ}.3 - 33^{\circ}.8$, b) $33^{\circ}.8 - 34^{\circ}3$; c) à $34^{\circ}.3$ sous 756 m.m. Pendant que la dernière fraction passait, on chauffa la colonne à feu nu en dirigeant un courant d'acide carbonique à travers l'appareil. La 3^{me} fraction pouvait ainsi contenir des parties à point d'ébullition plus élevé. On trouva la divergence rouge-bleu resp. chez a) $42'.2$, b) $42'.0$, c) $42'.8$ et la divergence rouge-bleu resp. chez a) $1^{\circ} 2'.8$, b) $1^{\circ} 3'.2$ c) $1^{\circ} 3'.0$. Le calcul et la détermination du poids spécifique sont faits avec la 2^{me} fraction. On trouva les valeurs suivantes:

$$d_4^{16} = 0.6849; n_{\alpha} = 1.41818; n_D = 1.42245; n_{\beta} = 1.43371; n_{\gamma} = 1.44367 \text{ à } 13^{\circ}.$$

Calculé pour	M_{α}	M_D	$M_{\beta} - M_{\alpha}$	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$
$C_6H_8 _{\frac{1}{2}}$:	24.175	24.355	0.582	0.914
Trouvé:	24.949	25.173	0.809	1.323
E M	+ 0.774	+ 0.818	+ 0.227	+ 0.409
E Σ	+ 1.14	+ 1.20	+ 39 %	+ 45 %



L'échantillon, provenant des fabriques de matières colorantes d'ELBERFELD, passait en présence de sodium entre $67^{\circ}.3 - 67^{\circ}.8$. En le soumettant à la distillation fractionnée dans un ballon STÉPHAN on obtint trois fractions. La 1^{re} fraction avait $d_4^{15.5} = 0.7307$; la 2^{me} fraction avait $d_4^{16} = 0.7304$. La dispersion de la 3^{me} fraction a été déterminée; le poids spécifique de la 2^{me} fraction, a été pris pour le calcul. On trouva pour les indices de réfraction les valeurs suivantes:

$$n_{\alpha} = 1.48486; n_D = 1.48866; n_{\beta} = 1.44972; n_{\gamma} = 1.45832 \text{ à } 13^{\circ}.$$

Calculé pour	M_{α}	M_D	$M_{\beta} - M_{\alpha}$	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$
$C_6H_{10} _{\frac{1}{2}}$:	28.773	28.973	0.653	1.028
Trouvé:	29.212	29.434	0.865	1.362
E M	+ 0.439	+ 0.461	+ 0.212	+ 0.844
E Σ	+ 0.54	+ 0.56	+ 33 %	+ 34 %

Les déterminations précédentes sont consignées dans le tableau suivant:

	$E \Sigma_{\alpha}$	$E \Sigma_D$	$E \text{disp}_{\beta-\alpha}$	$E \text{Disp}_{\gamma-\alpha}$
1. hexadiène-2-4. $\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{CH}_3-\text{C} = \text{C}-\text{C} = \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ (système non interrompu)	1.96	2.03	52 %	58 %
2. α - α -diméthylbutadiène. $\begin{array}{ccc} \text{H} & \text{H} & \\ & & \\ \text{CH}_3-\text{C} = \text{C}-\text{C} = \text{CH}_2 \end{array}$ (système interrompu latéralement)	1.36	1.44	43 %	49 %
3. Isoprène. $\begin{array}{ccc} \text{H} & & \\ & & \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C}-\text{C} = \text{CH}_2 \\ & & \\ \text{CH}_3 & & \end{array}$ (système interrompu une fois au centre)	1.14	1.20	39 %	45 %
4. β - γ -diméthylbutadiène. $\begin{array}{ccc} & & \\ & & \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C}-\text{C} = \text{CH}_2 \\ & & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \end{array}$ (système inter- rompu deux fois au centre)	0.54	0.56	33 %	34 %

Il faut ajouter encore les déterminations de l'indice D de deux groupes d'hydrocarbures, préparés et examinés resp. par M.M. ABELMANN¹⁾ et BJELOUSZ²⁾. Tous ces carbures ont un système conjugué, interrompu une fois au centre. Les moyennes de $E \Sigma_D$ sont les valeurs suivantes: 1.1 (A) et 1.17 (Bj.). EISENLOHR³⁾ qui, il y a quelque temps, dressa un tableau analogue, se servait de déterminations, faites par GLADSTONE sur un échantillon d'isoprène impur. Il est évident, que les valeurs que j'ai trouvées sont meilleures; elles s'accordent avec celles de M.M. ABELMANN et BJELOUSZ.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43**, 1574 (1910).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43**, 2330 (1910).

³⁾ I.-c.

V.

*Sur les constantes réfractométriques de l'ocimène.***Ocimène.**

Les déterminations anciennes sont calculées de nouveau dans ce qui suit à l'aide des nouvelles constantes atomiques de M. EISENLOHR¹).

1. On trouva en 1905: $d_4^{20} = 0.8007$; $n_D^{18} = 1.4857$.

2. en 1909: $n_\alpha = 1.48347$; $n_D = 1.48830$; $n_\beta = 1.50063$ $n_\gamma = 1.51183$ à 14.0°.

Calculé pour	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$C_{10}H_{16} \left \begin{smallmatrix} 3 \\ 3 \end{smallmatrix} \right.$:	46.665	46.977	1.027	1.627
Trouvé:	1. { — — } 2. { 48.258 }	{ 48.677 } { 48.669 }	{ — — } { 1.452 }	{ — — } { 2.390 }
E M	1. { — — } 2. { + 1.593 }	{ + 1.700 } { + 1.692 }	{ — — } { + 0.425 }	{ — — } { + 0.768 }
E z	1. { — — } 2. { + 1.17 }	{ + 1.25 } { + 1.24 }	{ — — } { + 41 % }	{ — — } { + 47 % }

Il est d'importance, que j'ai pu démontrer (en 1905), que l'ocimène ne peut contenir l'allo-ocimène après distillation sous pression réduite. Les fractions furent examinées séparément. Je trouvai alors pour les indices de réfraction D resp. 1.4857; 1.4855 et 1.4857. On peut donc conclure à l'absence de l'allo-ocimène, qui bout à 18° plus élevé et à $n_D = 1.5445$. Ici les vues de M. EISENLOHR²), qui émet l'opinion que déjà par distillation sous 10—20 m.m. l'allo-ocimène se formerait aux dépens de l'ocimène, ne sont pas confirmées par l'expérience.

En comparant maintenant les valeurs réfractométriques de l'ocimène à celles des butadiènes méthylés, on voit qu'elles s'accordent avec celles que doit posséder un carbure ayant un système de liaisons doubles, interrompu une fois au centre. Comparez pour la formule de constitution de l'ocimène ce mémoire p. 217.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 75, 585 (1910). 2) I.c. pg. 29.

Il est nécessaire d'ajouter ici une remarque, concernant les constantes de l'isoprène. M. HARRIES¹⁾ a examiné une grande quantité de deux échantillons de l'isoprène, dont l'un provenait des fabriques d'Elberfeld, l'autre de la „Badische Soda und Anilinfabrik”. Il ne détermina pas la dispersion. Ainsi je dois comparer les déterminations de la dispersion de l'ocimène à celles de l'isoprène que je déterminai moi-même. Les valeurs, que M. HARRIES donne pour E_{MD} de l'isoprène, sont plus élevées que celles que j'ai trouvées; probablement les échantillons de M. HARRIES auront de même eu une dispersion un peu plus forte. Tandis que les valeurs de dispersion de l'ocimène dépassent un peu celles de l'isoprène employé, on a la certitude, qu'il existe aussi un isoprène, très probablement plus pur, qui a des valeurs de dispersion un peu plus élevées. En tout cas, les différences à cet égard entre l'ocimène et l'isoprène ne sont pas d'importance.

Donc les considérations de M. EISENLOHR sur l'ocimène: „nach diesen Beobachtungen würde die Verbindung ein derartig erhöhtes Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen wie es für die aeyclischen Diene mit ungestörter Konjugation charakterisch ist” sont sans aucun fondement. D'après mes déterminations l'ocimène a des valeurs moins élevées que celles qui appartiennent à un hydrocarbure, possédant un système de liaisons doubles ininterrompu (hexadiène 2--4), tandis que la concordance avec les carbures, ayant un système de doubles liaisons interrompu une fois au centre, est satisfaisante. L'opinion de M. EISENLOHR, comme quoi l'ocimène contiendrait de l'allo-ocimène, ne se fonde donc sur aucune raison expérimentale.

VI.

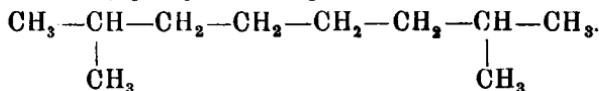
Sur les constantes réfractométriques du diméthyl-2,6-octane.

La présence d'impuretés dans l'ocimène peut se trahir, quand on détermine exactement les constantes physiques

¹⁾ I. c.

du décane, qu'on peut préparer en partant de l'ocimène à l'aide du nickel actif et de l'hydrogène selon M. M. P. SABATIER et J. B. SENDERENS. On peut comparer les valeurs de ce décane à celles que J. F. EYKMAN a dérivées pour ce décane partant de déterminations de paraffines. De plus on peut se procurer le même décane, en hydrogénant le géraniol selon la méthode opératoire de FOKIN—WILLSTÄTTER. Les deux séries de chiffres s'accordaient entr'elles quand je purifiais les décanes, en les lavant avec de l'acide sulfurique concentré à la température ordinaire. Ce fait prouve de nouveau la pureté de l'ocimène. J'obtins les constantes suivantes:

1. Décane, préparé en partant de l'ocimène.



Point d'ébullition 160° — 161° sous 760 mm $d_4^{20.2} = 0.7289$; $n_\alpha = 1.40891$, $n_D = 1.41103$; $n_\beta = 1.41603$; $n_\gamma = 1.42024$ à 20.2° .

2. décane, préparé en partant du géraniol: point d'ébullition 160° — 161.5° sous 760 mm; $d_4^{16.7} = 0.7305$; $n_\alpha = 1.40945$; $n_D = 1.41162$; $n_\beta = 1.41659$; $n_\gamma = 1.42089$ à 18.2° .

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Trouvé: } 1.	48.229	48.450	0.738	1.174
} 2.	48.271	48.497	0.740	1.184

Calculé pour $C_{10}H_{22}$

selon EYKMAN:

48.25	—	0.74	1.18
-------	---	------	------

Calculé selon

M. EISENLOHR:	48.162	48.378	0.751	1.200
---------------	--------	--------	-------	-------

Il faut considérer les valeurs calculées selon EYKMAN¹⁾ comme étant les plus exactes, puisqu'il part de déterminations faites sur des corps analogues. Cette étude sera continuée. J'ai reçu une aide pécuniaire du „Provinciaal Utrechtsch Genootschap van Kunsten en Wetenschappen”. Enfin je tiens à remercier M. A. P. N. FRANCHIMONT, qui m'a permis de faire les ozonisations dans son laboratoire à Leyde.

La Haye, Octobre 1916.

¹⁾ Chem. Weekbl. 3, 653 (1906).

SUPPLÉMENT.

Sur quelques causes d'erreurs dans l'analyse de substances volatiles et difficilement combustibles et sur un procédé qui fera obtenir des résultats quantitatifs et précis.

En analysant les corps cités dans ce mémoire, je n'ai presque jamais obtenu de bonnes analyses à l'aide de l'oxyde de cuivre comme agent de combustion; seulement quand la durée de la combustion proprement dite était d'environ 300 minutes, le résultat était parfois assez satisfaisant. Une analyse d'une durée aussi longue est impraticable. Un analyste expérimenté a analysé sur ma demande une de ces substances; il a trouvé un déficit de carbone de 2.56 % et d'hydrogène de 0.74 %.

En faisant usage du chromate de plomb, — le moyen par excellence, si on craint des pertes, causées par une combustion trop rapide — il faut se tenir en garde contre l'avidité d'eau de cette substance. C'est surtout le cas, quand il s'agit d'analyser des substances volatiles, parce qu'alors il faut absolument remplir le tube avec le chromate partiellement à froid.

Je réussis à éliminer cette faute là par le procédé suivant de combustion avec le chromate de plomb.

1. La substance — liquide ou solide — est mise dans une boule de verre réfractaire avec une douille ouverte d'une longueur de quelques c.m.; on essuie la douille à l'intérieur avec une petite plume; ensuite on la scelle. La paroi de la boule est si mince, qu'un faible coup peut la briser; la boule n'est pas entièrement sphérique, mais asymétrique et localement soufflée; elle s'adapte au tube de combustion.

2. Dans le tube de combustion, ouvert des deux côtés, on introduit du côté destiné à l'entrée de l'oxygène, un fil de cuivre solide, qui passe par un petit rouleau de toile de cuivre rouge, lequel s'adapte au tube. A un bout du fil de cuivre dans le tube, se trouve un bouton qui remplit

presqu'entièrement le tube de combustion; l'autre bout du fil passe à travers le bouchon par le tube d'introduction de l'oxygène, jusqu'au robinet en dehors du tube de combustion. Dans ce dernier on fixe le bouchon avec le tube d'introduction de l'oxygène, duquel sort à l'intérieur le fil de cuivre avec le bouchon, qui traverse le petit rouleau de toile de cuivre rouge. Après que le tube de combustion est rempli, jusqu'au bouchon du fil de cuivre, de poudre de chromate de plomb calciné, on y introduit du côté opposé un autre petit rouleau de toile de cuivre rouge par lequel passe la douille de la boule, où se trouve la substance. Cette dernière se trouve ainsi dans la proximité immédiate du bouton de cuivre. Avec précaution on redresse le tube de combustion jusqu'à ce qu'il soit en position verticale; on le remplit de chromate de plomb calciné qui est retenu sur le petit rouleau de toile de cuivre rouge, de manière que la boule ne puisse en éprouver une pression trop forte, qui pourrait la briser. Ensuite on fait passer l'oxygène par le tube, qui est chauffé au rouge sombre à l'exception de la partie peu étendue où se trouve la substance et ceci assez rapidement pendant environ trois quart d'heure. L'oxygène qui sort du tube est recueilli dans un deuxième gazomètre; on s'en sert pour la combustion; il a perdu ainsi tous les composants, qui pourraient donner une augmentation du poids des appareils. A-t-on fixé ces derniers au tube de combustion et refroidi le chromate de plomb dans la proximité immédiate de la substance (du moins si on le juge nécessaire), on donne un coup à travers le robinet avec un deuxième fil de cuivre pourvu d'une prise, contre l'extrémité du premier, qui se trouve dans le tube. Aussitôt le bouton de cuivre brise la boule et la substance est absorbée par le chromate de plomb, qui est déjà incandescent et exempt d'eau des deux côtés. Si nécessaire, on peut refroidir encore le tube à l'endroit où se trouve la substance. Une heure et demie furent une durée trop courte pour une substance comme le nonatriène; dans

ce cas-ci 2 heures $\frac{3}{4}$ suffisaient. J'ai analysé en 2 heures les alcools non saturés, dont il a été question.

Il y a quelques années M. W. VAN DORSSSEN, qui dans ce temps faisait des travaux de chimie au laboratoire de chimie organique de l'université d'Utrecht, a aussi, dans l'analyse exécutée à l'aide de l'oxyde de cuivre, enfermé la substance dans une boule, qui fut brisée. Cette méthode opératoire n'a pas été suivie par d'autres à ma connaissance. La manière dont je l'ai modifiée et je crois, améliorée, pourra la rendre utile à d'autres chimistes.

(*Reçu le 6 Oct. 1916*).

**Sur les points de fusion de quelques hydrocarbures, en
particulier de diènes, possédant un système
de liaisons doubles conjuguées,**

PAR M. C. J. ENKLAAR.

Les points de fusion des acides saturés, dans la formule desquels on trouve une liaison double conjuguée au groupe carbonyle, sont tous notablement plus élevés que ceux des acides saturés correspondants. On trouve dans la série forménique des différences de 50°—150°. C'est pourquoi j'attendais pour l'heptatriène que j'avais synthétisé¹⁾ il y a quelque temps, un point de fusion plus élevé que celui que doit avoir l'heptane (par extrapolation, en partant des points de fusion du n-décane (—32°) et du n-nonane (—51°) on peut évaluer ce point de fusion à —90°). L'expérience confirma cette opinion; la différence entre les points de fusion en question n'étant pas moins de 70° environ. Possédant des échantillons des hydrocarbures, dont on trouve les propriétés réfractométriques exposées dans le mémoire précédent, j'ai essayé de déterminer les points de fusion, ce qui pouvait donner en même temps une idée de la pureté de ces substances. J'ai trouvé que toutes ces substances pouvaient devenir solides et cristallines (sauf le dihydromyrcène et le diméthyl-2-6 octane), mais qu'elles possédaient toutes des trajets de fusion étendus. Pour le moment on ne peut décider que difficilement, si on a affaire ici à des modifi-

¹⁾ Chem. Weekbl. **10**, 6^o et 188 (1913); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **49**, 211 (1916).

cations ou simplement à des impuretés. Les estimations ont été faites avec un thermomètre à pentane vérifié. Des tubes scellés avec les liquides furent attachés au réservoir du thermomètre; comme bain réfrigérant je me servis d'un tube, contenant de l'essence de pétrole, et mis en contact avec de l'air liquide.

1). L'isoprène se solidifia à environ -120° ; il se forma une masse confusément cristalline, en forme de mamelons. Un point de fusion ne pouvait être observé distinctement.

2). Le β - γ -diméthylbutadiène devient totalement solide au dessous de -65° ; à -65° on pouvait apercevoir la réapparition de l'état liquide; à -64° un quart en était liquide, à $-63^\circ \frac{1}{3}$, à -61° la moitié; à $-54^\circ \frac{1}{3}$ était encore solide; à -55° le tout redevenait liquide. L'élévation de la température était de 3° en 5 minutes. Ainsi trouvé: trajet de fusion -65° — -55° .

3). L' α - α -diméthylbutadiène devint, étant refroidi à environ -70° , d'abord vitreux, puis la substance prit lentement l'état cristallin. Les cristaux formaient une masse, ressemblant à de la porcelaine; un point de fusion ne pouvait être observé distinctement.

4) Un échantillon d'hexadiène-2-4 préparé selon REIF (point d'ébullition $80^\circ \frac{5}{6}$ — $81^\circ \frac{5}{6}$ sous 750 m.; $E\Sigma\alpha = 2,00$, $E\Sigma\beta = 2,09$, $E\Sigma\beta-\alpha = 51\%$; $E\Sigma\gamma-\alpha = 58\%$, moins pur parce qu'on était parti d'un hexénol impur) devint demi-solide à -66° , en formant des cristaux penniformes. Ces cristaux ne fondaient que lentement, sans qu'il pouvait être question d'une température de fusion distincte. Lorsque la substance fut maintenue pendant 10 minutes à -79° , elle ne se solidifia tout de même pas totalement. Il n'aurait pas été difficile de séparer à cette température la partie liquide de la partie cristalline. Cette dernière cristallise bien.

5). Le géraniolène, $\text{CH}_3 - \begin{matrix} \text{H} & \text{H}_2 & \text{H}_2 \\ | & & | \\ \text{C} = & \text{C} - & \text{C} - \text{C} = & \text{CH}_2 \end{matrix}$, pré-



paré en partant de l'acide géranique, point d'ébullition 142° — 143° sous 760 m., devint à -70° d'abord vitreux, puis confusément cristallin.

- 6). Le dihydro-myrcène devint vitreux.
- 7). Le diméthyl-2-6-octane devint d'abord sirupeux, puis vitreux, étant refroidi lentement de -70° jusqu'à -155° .
- 8). L'octatriène, point d'ébullition 82° — 83° , 5 sous 96 m m. fondait à -90° — -85° ; principalement à -88° ; dans cette détermination le thermomètre se trouvait dans le liquide.
- 9). Le nonatriène ne devint pas solide à -70° .

Une comparaison entre les points de fusion de ces hydrocarbures et ceux des carbures correspondants saturés n'est pas possible, les derniers n'étant pas connus par l'expérience directe. Par une évaluation, naturellement incertaine, on peut dire, que probablement les diènes possédant des liaisons doubles conjuguées, fondent plus haut, tandis que le carbure, ayant les liaisons doubles isolées, le géraniolène, ne montre probablement pas cette différence. Ces recherches seront continuées.

Je remercie M.M. A. P. N. FRANCHIMONT et J. J. BLANKSMA, qui ont eu la bienveillance de me procurer les moyens de faire ces déterminations au laboratoire de chimie organique de l'université de Leyde.

La Haye, Octobre 1916.

Reçu le 6 Oct. 1916.

L'action du chlorure d'oxalyle avec quelques dérivés aminés.

PAR M. J. Th. BORNWATER.

(*Quatrième Mémoire*).

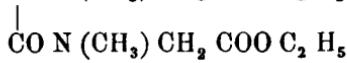
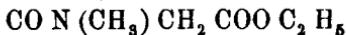
Pour l'étude des dérivés aminés il me semblait d'importance de continuer mes recherches sur ces substances et sur leur réaction avec le chlorure d'oxalyle.

Comme je l'ai déjà montré auparavant¹⁾, dans la plupart des cas la réaction du chlorure d'oxalyle avec les amides non substituées fait naître des dérivés carbonyliques et avec des amides substituées des dérivés oxalyliques, tandis que, avec les éthers-sels des acides aminés, même avec leurs chlorhydrates, seulement des dérivés oxalyliques prennent naissance.

C'est aussi avec les substances décrites ci-après que j'ai vérifié cette régularité, même je n'ai pas encore constaté quelque irrégularité à propos des acides aminés et on peut s'attendre à ce que dans tous les cas le chlorure d'oxalyle formera avec les éthers-sels des acides aminés, des dérivés oxalyliques. C'est différent pour les amides; ici on ne peut pas parler d'une certaine régularité dans la réaction, il se forme tantôt des dérivés oxalyliques tantôt des dérivés carbonyliques.

¹⁾ Ce Recueil 31 p. 105; 32 p. 334; 35 p. 124.

Oxalyl di (sarcosinate d'éthyle)



Le chlorhydrate du sarcosinate d'éthyle fut préparé comme suit. La sarcosine fut pulvérisée, et mise en suspension dans cinq fois son poids d'alcool absolu, par lequel on fit passer un courant de gaz chlorhydrique sec jusqu'à dissolution complète; puis la solution fut bouillie pendant une heure. L'excès d'alcool fut ensuite distillé sous pression réduite. Jusqu'ici le mode opératoire suivi est celui de E. FISCHER¹), qui fait ensuite cristalliser le produit brut, ce qui exige beaucoup de temps. Si l'on verse cependant de l'éther anhydre sur le produit et que l'on refroidisse un peu, le chlorhydrate se dépose sous la forme de belles aiguilles.

En faisant bouillir deux molécules du chlorhydrate de sarcosinate d'éthyle et une molécule de chlorure d'oxalyle dans du benzène sec, il y eut dégagement de gaz chlorhydrique qui cessa après deux heures d'ébullition. La solution se colorait en jaune et après l'évaporation du benzène le résidu était un liquide huileux, qui après addition d'essence de pétrole et frottement se changea en une molle bouillie de cristaux. Après l'avoir exprimée, un produit dur et blanc en résulta, qui se dissolvait facilement dans l'acétate d'éthyle. La solution se troubla par addition d'essence de pétrole et, après quelque temps, de beaux cristaux luisants se déposaient, qui fondaient à 76° C. Ils ne donnaient pas la réaction dite du biuret. L'hydrolyse par la potasse caustique fournit de l'acide oxalique, qui fut identifié sous le microscope par les pyramides caractéristiques du $\text{Ca C}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ²).

¹⁾ Ber. d. D. Ch. G. 84 p. 433.

²⁾ FIGEE Ce Recueil 34 p. 296.

0.1790 gr. donnèrent 0.8245 gr. CO₂ et 0.1082 gr. H₂O

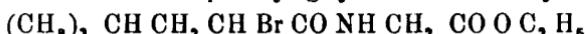
0.1853 gr. donnèrent 15.8 c.c. d'Az. à 19° et 763.7 m.m.

Donc trouvé: 49.39% C, 6.77% H, 9.80% Az.

Calculé pour C₁₂H₂₀O₆ Az: 49.96% C, 6.99% H, 9.72% Az.

De ces résultats on peut donc conclure que l'oxalyl di(sarcosinate d'éthyle) s'est formé.

α. Bromisocapronylglycinat d'éthyle



et sa conduite avec le chlorure d'oxalyle.

En faisant bouillir en quantités équimoléculaires le chlorure d'*α* bromisocapronyle et le chlorhydrate du glycocollate d'éthyle dans du benzène sec, du gaz chlorhydrique se dégagea très lentement et ne se montra plus après une ébullition de 24 heures. Le résultat était une solution limpide et incolore et après l'évaporation du benzène, une masse cristalline restait dans le vase, qui pouvait être recristallisée dans de l'eau bouillante, dans laquelle elle est très difficilement soluble, tandis que les cristaux fondaient sous l'eau. Après le refroidissement, des aiguilles blanches et luisantes se déposaient; elles fondaient à 88° C.

0.3268 gr. donnèrent 0.5086 gr. CO₂ et 0.1712 gr. H₂O.

0.3018 gr. donnèrent 13.6 c.c. d'Az. à 17° et 755.8 m.m.

0.3125 gr. donnèrent 0.2111 gr. Ag Br.

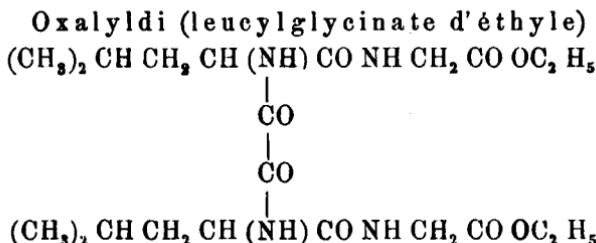
Donc trouvé: 42.44% C, 5.86% H, 5.17% Az., 28.74% Br.

Calculé pour C₁₆H₁₈O₃ Az Br: 4.84% C, 6.47% H, 5.00% Az, 28.53% Br.

De ces résultats on peut donc déduire que l'*α* bromisocapronylglycinat d'éthyle s'est formé.

En faisant bouillir ensuite une molécule de chlorure d'oxalyle avec deux molécules de l'*α* bromisocapronylglycinat d'éthyle dans du benzène sec, l'*α* bromisocapronylglycinat d'éthyle pouvait être séparé sans avoir subi de changement, même après une ébullition très prolongée. Ainsi dans ces circonstances le chlorure d'oxalyle ne réagit pas avec

l' α bromisocapronylglycinate d'éthyle. L'atome d'azote est peut-être tellement protégé dans la molécule que la réaction ne peut pas s'effectuer.



Pour préparer le chlorhydrate du leucylglycinate d'éthyle, on suit le même mode opératoire que pour le chlorhydrate du sarcosinate d'éthyle, décrit ci-dessus.

En faisant bouillir une molécule de chlorure d'oxalyle et deux molécules de ce chlorhydrate dans du benzène sec, le dégagement de gaz chlorhydrique cessa après une heure d'ébullition. En refroidissant il se forma une bouillie gélatineuse. Après l'évaporation du benzène, le résidu se solidifia en une masse dure, légèrement teintée de jaune. Elle se dissolvait facilement dans l'alcool absolu et, après l'addition d'un excès d'eau, il se sépara un produit blanc très volumineux, qui fondait à 151° C.

Il donna la réaction dite du biuret, et l'hydrolyse par la potasse caustique fournit de l'acide oxalique, qui fut identifié sous le microscope par les pyramides caractéristiques du $\text{Ca C}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

0.1793 gr. donnèrent 0.3553 gr. CO_2 et 0.1268 gr. H_2O

0.1822 gr. donnèrent 18.2 c.c. d'Az. à 18° et 759.1 m.m.

Donc trouvé : 54.00% C, 7.85% H, 11.46% Az.

Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_8\text{Az}_4$: 54.28% C, 7.87% H, 11.52% Az.

De ces résultats on peut donc déduire que l'oxalyldi (leucylglycinate d'éthyle) s'est formé

Fumaryl diglycinamide

$\text{NH}_2 \text{CO CH}_2 \text{NH CO CH : CH CO NH CH}_2 \text{CO NH}_2$,

et sa conduite avec le chlorure d'oxalyle

Pour préparer le fumaryl diglycinate diéthylique, je fis bouillir

dans du benzène sec une molécule de chlorure de fumaryl et deux molécules de chlorhydrate de glycocollate d'éthyle. Le gaz chlorhydrique se dégagea en abondance et son développement fut terminé après 3 heures d'ébullition. Dans le vase je trouvai une bouillie épaisse de couleur jaunâtre; elle fut essorée à la trompe et recristallisée deux fois dans une grande quantité d'eau bouillante, d'où se déposaient après le refroidissement de belles aiguilles qui fondaient à 211° C., conformes à celles décrites par FISCHER et KOENIGS¹⁾.

En agitant énergiquement pendant un jour le fumaryl-diglycinate diéthylique avec dix fois son poids d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 25 %, il se forma un produit amorphe blanc, qui se laissait filtrer difficilement. Après la filtration il fut recristallisé dans une très grande quantité d'eau bouillante dans laquelle il se dissolvait très difficilement. Cependant c'était le seul dissolvant dans lequel il pouvait être recristallisé. Après le refroidissement se déposaient des lamelles minces et luisantes, qui commençaient à se décomposer à 260° C et qui donnaient faiblement la réaction dite du biuret.

0.1525 gr. donnèrent 0.2367 gr. CO₂ et 0.0760 gr. H₂O

0.1521 gr. donnèrent 31.8 c.c. d'Az. à 19° et 764 m.m.

Donc trouvé: 42.33% C, 5.53% H, 24.04% Az.

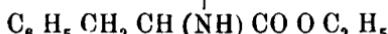
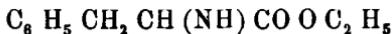
Calculé pour C₈H₁₂O₄Az₄: 42.08% C, 5.30% H, 24.56% Az.

De ces résultats on peut donc conclure que la fumaryl-diglycinamide s'est formée.

En tâchant de faire réagir le chlorure d'oxalyle de la manière connue avec cette amide, elle resta inaltérée dans ces circonstances. L'insolubilité de l'amide dans le benzène sera probablement la cause qu'elle ne fut pas attaquée.

¹⁾ Ber. d. D. Ch. Ges. 37 p. 4585.

Oxalyl di (phénylalaninate d'éthyle)



Le chlorhydrate du phénylalaninate d'éthyle fut préparé de la même manière que les autres chlorhydrates décrits ci-dessus. Il cristallise sous la forme de belles aiguilles.

Une molécule de chlorure d'oxalyle et deux molécules de ce chlorhydrate furent bouillies dans du benzène sec jusqu'à ce que le développement de gaz chlorhydrique très abondant au commencement se fût terminé. Après évaporation du benzène une masse cristalline resta, elle fut recristallisée dans l'alcool bouillant. Après le refroidissement de petits cristaux blancs se déposaient, qui fondaient à 123.°5 C. Ils donnèrent la réaction dite du biuret et, après l'hydrolyse par la potasse caustique, on pouvait identifier microscopiquement de la manière connue l'acide oxalique formé.

0.1770 gr. donnèrent 0.442 gr. CO₂ et 0.1029 gr. H₂O

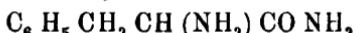
0.2640 gr. donnèrent 14.8 c.c. d'Az. à 19° et 766.4 m.m.

Donc trouvé: 65.36% C, 6.50% H, 6.46% Az.

Calculé pour C₂₄H₂₈O₆ Az.: 65.42% C, 6.41% H, 6.36% Az.

De ces résultats on peut donc conclure que l'oxalyl di (phénylalaninate d'éthyle) s'est formé.

Phénylalaninamide.



En traitant le chlorhydrate du phénylalaninate d'éthyle avec une solution aqueuse d'ammoniaque de 25% le chlorhydrate se dissout et il se sépare un liquide huileux, qui après une agitation mécanique de quelques jours se change en une masse cristalline. Elle peut être recristallisée dans l'acétate d'éthyle bouillant. Après le refroidissement de

petits cristaux se déposaient, qui fondaient à 138°—139° C.
Ils donnent la réaction dite du biuret.

0.2144 gr. donnèrent 0.5165 gr. CO₂ et 0.1433 gr. H₂O

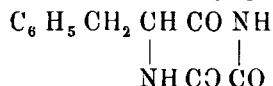
0.2074 gr. donnèrent 30.5 c.c. d'Az. à 18° et 771.3 m.m.

Donc trouvé : 65.70% C; 7.47% H, 17.16% Az.

Calculé pour C₉H₁₂O₂N₂: 65.80% C, 7.37% H, 17.07% Az.

La phénylalaninamide s'est donc formée.

2. 3. 6. Tricétio benzylpipérazine



En faisant bouillir en quantités équimoléculaires le chlorure d'oxalyle et la phénylalaninamide dans du benzène sec, le dégagement de gaz chlorhydrique cessa bientôt. Le benzène se colorait en jaune-orange, et le produit solide avait la même couleur. Après le refroidissement, j'ai filtré et recristallisé le résidu dans l'alcool dilué bouillant. En refroidissant, des cristaux microcristallins se formaient, qui fondaient à 170° C. en se décomposant. Ils donnent la réaction dite du biuret et, après l'hydrolyse par la potasse caustique, l'acide oxalique pouvait être identifié microscopiquement.

0.1888 gr. donnèrent 0.3078 gr. CO₂ et 0.0667 gr. H₂O

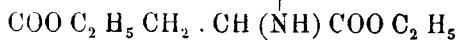
0.1775 gr. donnèrent 20.5 c.c. d'Az à 17° et 772.7 m.m.

Donc trouvé : 60.47% C, 5.37% H, 13.55% Az

Calculé pour C₁₁H₁₀O₄N₂: 60.52% C, 4.62% H, 12.84% Az.

De ces résultats on peut donc conclure que la 2. 3. 6. tricétio. benzylpipérazine s'est formée.

Oxalyldi (aspartate diéthylique)



Le chlorhydrate de l'aspartate diéthylique fut préparé de la même manière que les autres chlorhydrates déjà décrits. Il forme de belles aiguilles.

En faisant bouillir une molécule de chlorure d'oxalyle et deux molécules du chlorhydrate de l'aspartate diéthylique dans du benzène sec, du gaz chlorhydrique se dégagea en abondance et, après deux heures d'ébullition, le benzène fut évaporé. Le résidu formait une masse blanche cristalline, qui put être recristallisée dans l'alcool dilué bouillant. Après le refroidissement une masse cristalline volumineuse d'aiguilles blanches se déposa; elles fondaient à 108.⁵ C. et donnaient la réaction dite du biuret; l'hydrolyse par la potasse caustique fournit de l'acide oxalique, qui pouvait être identifié microscopiquement.

0.2419 gr. donnèrent 0.4428 gr. CO₂ et 0.1418 gr. H₂O

0.3392 gr. donnèrent 18.7 c.c. d'Az. à 16° et 771.9 m.m.

Donc trouvé: 49.92% C, 6.55% H, 6.49% Az.

Calculé pour: C₁₈H₂₈O₁₀Az₂: 50.20% C, 6.49% H, 6.45% Az.

De ces résultats on peut donc déduire que l'oxalylde (aspartate diéthylique) s'est formé.

En ajoutant ainsi une nouvelle série de dérivés oxalyliques des acides aminés à ceux déjà connus, je crois avoir fourni par ces exemples une méthode générale pour préparer encore un grand nombre de dérivés de cette espèce.

A cause d'un changement de position il me sera impossible de continuer prochainement mes recherches sur ce chapitre, quoiqu'il y ait encore beaucoup à éclaircir dans ce qui est resté obscur jusqu'ici. Plus tard j'espère pouvoir reprendre mes recherches avec le chlorure d'oxalyle.

Leyde Juillet 1916.

Labor. de chimie org. de l'Université.

(Présenté à la Rédaction le 6 Octobre 1916).

**De l'action d'une solution alcoolique de potasse caustique
sur les cétones,**

PAR M. P. J. MONTAGNE.

(*Quatrième Mémoire*)¹⁾.

*Sur l'action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur
l'amino-benzophénone halogénée. (II).*

Des recherches antérieures²⁾ ont prouvé que l'aptitude à la réduction du groupe CO dans les amino-benzophénones halogénées est influencée grandement par le nombre et par la position des groupes amino et des atomes d'halogène.

On a trouvé que la 3, 3', diamino-benzophénone était réduite très lentement, de sorte qu'après une ébullition d'environ 2 × 8 heures avec une solution alcoolique de potasse caustique (la durée ordinaire de l'action), on a encore trouvé de la diamino benzophénone non-attaquée à côté du diamino-benzhydrol.

Cette influence ralentissante fut supprimée entièrement par l'introduction de deux atomes de chlore (ou de brome) en position para; l'introduction d'un seul atome de brome ne la supprime qu'en partie.

Les recherches ont été continuées avec les dérivés para-chlorés et para bromés de la m-amino-benzophénone. c. à d.

¹⁾ Premier, second et troisième mémoire, Ce Rec. 27, 327 [1908]; 31, 298, [1912]; Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 49, 2243. [1916].

²⁾ Pour un exposé plus détaillé voir: Ber. d. Deutsch. Chem. Ges 49, 2243. [1916], et Chem. Weekblad. 13, 1246. [1916].

d'une benzophénone, dont un seul groupe amino se trouve en position méta.

En premier lieu il fallait examiner l'action de la solution alcoolique de potasse caustique sur la 3. amino-benzophénone elle-même; j'ai trouvé qu'une ébullition durant deux jours n'avait pas mené à la réduction totale de la combinaison; il restait encore une quantité minime de m. amino-benzophénone.

Un seul groupe amino en position méta, exerce donc (bien qu'à un moindre degré), aussi bien que le font deux groupes amino en position méta, une influence ralentissante sur l'action de la solution alcoolique de potasse caustique.

L'introduction d'atomes d'halogène en position para (même celle d'un seul) supprime cette influence; je n'ai pas trouvé d'amino-benzophénone halogénée non attaquée dans:

- la 4. chloro- 3. amino benzophénone,
- la 4. bromo- 3. amino- " "
- la 4. chloro- 3'. amino- " "
- la 4. bromo- 3'. amino- " "
- la 4. 4'. dichloro- 3. amino- " "
- la 4. 4'. dibromo- 3. amino- " "

Ces résultats sont conformes à ceux obtenus antérieurement.

Dans la 4. chloro 3. amino-benzophénone, et la 4. 4'. dichloro-3-aminobenzophénone il n'y avait qu'un détachement faible d'halogène; dans la 4. bromo. 3. amino-benzophénone, la 4. chloro. 3'. amino-benzophénone, la 4. bromo, 3'. amino-benzophénone et la 4. 4'. dibromo. 3. amino-benzophénone, la quantité d'halogène détaché était plus grande.

Concernant l'action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur les m. amino-benzhydrols halogénés, j'ai constaté qu'en général un détachement plus ou moins considérable d'halogène avait eu lieu.

Exception faite pour le 4. chloro- 3. amino-benzhydrol, il ne se détache qu'une petite quantité d'halogène de tous les amino-benzhydrols halogénés. Voilà donc un résultat opposé à ceux obtenus pour les benzhydrols halogénés eux-

mêmes. On doit probablement en chercher la cause dans le fait que les amino-benzhydrols (ainsi que les amino-benzophénones) subissent une décomposition par l'ébullition prolongée avec la solution alcoolique de potasse caustique; l'halogène détaché peut provenir de ces produits de décomposition.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

3. Nitro-benzophénone.

Pour la préparation de la 3. nitro-benzophénone un mélange de:

chlorure de 3. nitro-benzoyle (pt. d'éb. ₁₀ 143° (T.A.) ¹⁾	93 gr.
chlorure d'aluminium	70 gr.
benzène	60 c.c.
sulfure de carbone	150 c.c.

fut chauffé au bain-marie à 55° pendant une journée; le produit brut fut traité de la manière ordinaire et recristallisé dans l'alcool. Le rendement fut de 85 %. Pt. de fus. 95° (T.A.C.) Pt. d'éb.₁₈ 234° (T.A.).

3. Amino-benzophénone.

La 3. amino-benzophénone fut obtenue par réduction en solution alcoolique de la combinaison nitro correspondante par le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique. La réduction terminée, la masse fut versée dans l'eau, l'alcool chassé au bain de vapeur, et la solution sursaturée par un alcali. La recristallisation se fit dans l'eau. Pt. de fus. 86° (T.A.C.).

3. Amino-benzhydrol^{2).}

Une solution de 5 gr. de 3. amino benzophénone dans 150 c.c. d'alcool fut chauffée à l'ébullition avec 50 gr. d'amalgame de sodium (6%); on y ajouta ensuite de l'eau;

¹⁾ Le signe (T.A.) indique que les températures ont été déterminées avec un thermomètre Anschütz; (T.A.C.) veut dire que la détermination de la température eut lieu avec un thermomètre Anschütz, contrôlé par la Phys. Techn. Reichsanstalt à Charlottenbourg.

²⁾ ESSELEN a. CLARKE. J. Am. 36, 322. [1914].

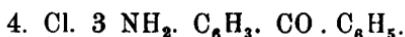
l'alcool fut chassé au bain de vapeur; le résidu fut recris tallisé dans un mélange de benzène et d'essence de pétrole d'où se déposèrent des cristaux presque incolores. Une dessication dans l'étuve à vapeur fit effleurir les cristaux.
Pt. de fus. $78^{\circ}\frac{1}{4}$ (T.A.C.).

Action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur la 3. amino-benzophénone¹⁾.

5. gr. de 3. amino-benzophénone furent dissous dans 50 c.c. d'une solution alcoolique de potasse caustique, la solution fut chauffée à l'ébullition au bain d'huile pendant deux jours. Ensuite le contenu du ballon fut versé dans l'eau; le précipité fut dissous dans le benzène, puis on y ajouta de l'essence de pétrole. Il se précipita tout d'abord une résine, après quoi le liquide fut décanté. Les cristaux du 3. amino-benzhydrol s'y déposèrent. Ils étaient fusibles à $78^{\circ}\frac{1}{4}$ ainsi qu'un mélange du produit avec le 3. amino-benzhydrol mentionné ci-dessus.

Les produits résineux furent soumis à une ébullition dans un mélange de benzène et d'essence de pétrole en présence de noir animal; il se forma encore un peu de 3. amino-benzhydrol. Les liquides-mères furent réunis; l'évaporation à l'air s'étant terminée, il se trouva au fond du cristallisoir des cristaux du 3. amino-benzhydrol et une résine, contenant quelques petites aiguilles jaunes entrelacées comme du feutre. La résine et les aiguilles furent soumises à une ébullition dans l'eau; après le refroidissement il s'en déposa de petites aiguilles jaunes entrelacées. Recristallisées deux fois dans l'eau, elles fondaient à $85^{\circ}\frac{3}{4}$ (T.A.C.). Un mélange du produit avec la 3. amino-benzophénone (pt. de fus. 86°) fondit à 86°. Une petite quantité de 3. amino-benzophénone n'avait donc pas été attaquée.

¹⁾ La solution alcoolique de potasse caustique fut préparée en dissolvant 1 gr. de potasse caustique dans 5 c.c. d'alcool. Pour la recherche des halogènes on fit usage du Kaliumhydroxyd, „reinst pro analysi“ de la fabrique de MERCK à Darmstadt.

4. Chloro-3.amino-benzophénone¹⁾.

Pour préparer cette combinaison une solution de 45 gr. de chlorure d'étain dans 75 c.c. d'acide chlorhydrique pd. sp. 1.195 fut ajoutée à une solution chaude de 13 gr. de 4 chloro. 3. nitro-benzophénone²⁾ dans 75 c.c. d'acide acétique. La réaction vive terminée, la masse fut chauffée pendant une heure et demie au bain de vapeur, après quoi on y ajouta de l'eau, de la glace et un excès de potasse caustique. Le précipité formé fut recristallisé dans l'alcool. Pt. de fus. 92° (T.A.C.). Pt. d'éb.₁₄ 240°—241° (T.A.). Le rendement fut de presque 90%.

Action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur la 4. chloro-3. amino-benzophénone.

5 gr. de 4. chloro-3. amino-benzophénone furent chauffés à l'ébullition pendant 2 jours avec 50 c.c. d'une solution alcoolique de potasse caustique, après quoi le contenu du ballon fut versé dans l'eau; l'alcool fut chassé au bain de vapeur. Le produit fut filtré; le filtrat fut acidulé avec de l'acide azotique, puis filtré de nouveau. Après addition de nitrate d'argent, il se forma un précipité faible.

Le résidu fut soumis à une ébullition dans l'alcool et filtré. Puis, quand on y eut ajouté de l'eau il se forma un liquide trouble (dû à la résine d'aldéhyde) et des cristaux. Par une simple filtration (non à la trompe) le liquide trouble fut séparé des cristaux. Ces derniers furent de nouveau dissous dans l'alcool et précipités par l'eau; après cela ils furent recristallisés dans le benzène, ce qui rendit la couleur plus claire. Par recristallisation dans l'alcool dilué le

¹⁾ MARON et FOX: Ber. 47, 2778 [1914].

²⁾ MONTAGNE, Ber. 49, 2275. [1916].

4. chloro-3. amino-benzhydrol fut obtenu en petites aiguilles.

Pt. de fus. $74^{\circ} \frac{3}{4}$ (T. A. C.).

Analyse¹⁾:

0.1721 gr. donnèrent 0.4221 gr. de CO₂ et 0.0750 gr. de H₂O.

0.1866 gr. , 9.9 c.c. de N₂ (19° 766 m.m.).

0.1406 gr. , 0.0880 gr. de AgCl.

C₁₃H₁₂ONCl. Calculé: C 66.80, H 5.13, N 5.99, Cl 15.20.

Trouvé: , 66.89, , 4.88, , 6.11, , 15.47.

Action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur le 4 chloro-3. amino benzhydrol.

La réaction eut lieu comme pour la 4. chloro-3. amino-benzophénone. Le contenu du ballon fut traité de la manière connue. Le nitrate d'argent donna à peine un précipité minime.

4. Bromo-3. amino-benzophénone.



Une solution chaude de 4. bromo-3. nitro-benzophénone²⁾ dans l'acide acétique fut ajoutée avec précaution, la réaction étant assez vive, à une solution de chlorure d'étain dans l'acide chlorhydrique concentré. Après une ébullition d'une heure, un excès d'une solution de potasse caustique fut ajouté au contenu refroidi du ballon. Le précipité formé fut filtré et recristallisé dans l'alcool, en présence de noir animal. Pourvu que la manipulation soit rapide, de petites quantités de bromo-amino-benzophénone peuvent être distillées à pression réduite sans dédoublement perceptible. Pt. d'éb.₁₇ 254°.5 (T. A.); Pt. de fus. 85° (T. A. C.).

Analyse:

0.1795 gr. donnèrent 0.3715 gr. de CO₂ et 0.0630 gr. de H₂O.

0.1830 gr. , 8.4 c.c. de N₂ (20° 766 m.m.)

0.1450 gr. , 0.1001 gr. de AgBr.

C₁₃H₁₀ONBr. Calculé: C 56.52, H 3.62, N 5.07, Br 28.98.

Trouvé: , 56.44, , 3.93, , 5.26, , 29.38.

¹⁾ M. J. DORSMAN, concierge du laboratoire, a eu l'obligeance de faire tous les dosages de carbone, d'hydrogène et d'azote.

²⁾ MONTAGNE, Ber. 49, 2273. [1916].

Voici les résultats de déterminations cristallographiques dûs à l'obligeance de M. le professeur JAEGER (Groningue):

La 4. bromo-3. amino-benzophénone, recristallisée dans l'alcool, se dépose en petites plaques jaune-clair, très luisantes et transparentes. La structure en est très pure et elles sont bien mesurables.

La symétrie est monoclinique-prismatique.

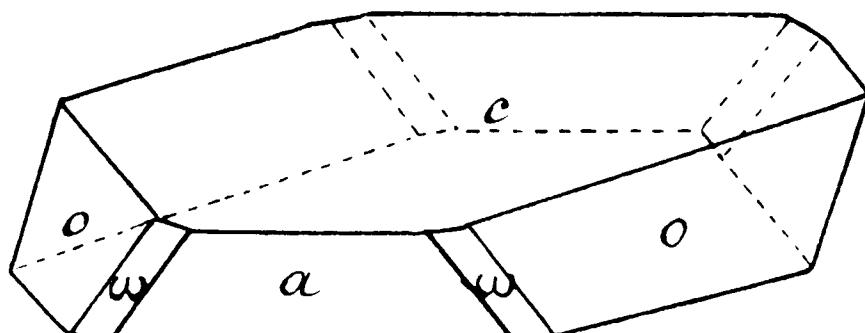
$$a : b : c = 1.9883 : 1 : 1.1745$$

$$\beta = 86^{\circ}58'.$$

Formes observées: $c = \{001\}$ grande et luisante; $o = \{111\}$ et $a = \{100\}$ bien formées et donnant des reflets nets; $\omega = \{211\}$ très étroite.

Angles mesurés et calculés:

	Mesuré:	Calculé:
$\alpha : c = (100) : (001)$	= *86°58'	—
$c : o = (001) : (111)$	= *51°51'	—
$a : o = (100) : (111)$	= *67°20'	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}\bar{1})$	= 89°7 $\frac{1}{2}'$	89°16'
$o : \omega = (111) : (211)$	= 15°56'	16° 2'
$a : \omega = (100) : (111)$	= 51°25'	51°18'



4-Bromo-3-amino-benzophénone.

Plan de clivage complet suivant $\{100\}$.

Le plan des axes optiques est $\{010\}$; sur $\{100\}$, comme sur $\{001\}$ on voit une branche de l'hyperbole.

Action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur la 4. bromo-3. amino-benzophénone.

5 gr. de 4. bromo 3. amino-benzophénone furent chauffés à l'ébullition pendant deux jours avec 50 c.c. d'une solution alcoolique de potasse caustique. Ensuite le contenu du ballon fut versé dans l'eau; l'alcool chassé au bain de vapeur, et le produit filtré. Le filtrat fut acidulé faiblement avec de l'acide nitrique, puis filtré de nouveau; le nitrate d'argent ajouté donna un précipité assez considérable.

Le résidu fut soumis à une ébullition dans l'alcool et précipité par l'eau. Il se forma un liquide trouble (dû à la résine d'aldéhyde) et des cristaux. Après une simple filtration (non à la trompe) les cristaux furent dissous dans l'alcool et la solution fut précipitée par l'eau; recristal-

lisation dans le benzène. Recristallisée de nouveau dans l'alcool dilué le 4. bromo-3. amino-benzhydrol se déposa en petites aiguilles. Pt. de fus. 78.[°]5 (T.A.C.).

Analyse:

0.1808 gr. donnèrent 0.3737 gr. de CO₂ et 0.0686 gr. de H₂O.

0.1904 gr. , 8.7. c.c. de N₂ (21° 768 m.m.).

0.1539 gr. , 0.1055 gr. de Ag Br.

C₁₃H₁₂ONBr. Calculé: C 56.11, H 4.31, N 5.03, Br 28.77.

Trouvé: , 56.37, , 4.25, , 5.23, , 29.17.

Action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur le 4. bromo-3. amino-benzhydrol.

La réaction eut lieu comme pour la 4. bromo-3. amino-benzophénone. Le contenu du ballon fut traité de la même manière. Le nitrate d'argent donna un précipité assez considérable.

4. Chloro-3'. amino-benzophénone.



Une solution bouillante de 12.5 gr. de 4. chloro-3' nitro-benzophénone¹⁾ dans 75 c.c. d'acide acétique fut versée dans une solution de 50 gr. de chlorure d'étain dans 75 c.c. d'acide chlorhydrique pd. sp. 1.195. La réaction vive terminée, le mélange fut chauffé pendant une heure et demie au bain de vapeur, après quoi on y ajouta de l'eau. Le mélange fut chauffé à l'ébullition jusqu'à ce qu'une solution limpide fut obtenue, à laquelle on ajouta de l'eau et de la glace. Suisaturée par une solution de potasse caustique, la masse donna un précipité, qui fut recristallisé dans l'alcool. Le rendement fut de 95 %. Pt. de fus. 116.[°]5 (T.A.C.), Pt. d'éb.₁₀ 235°--237° sous un léger dédoublement.

Analyse:

0.1818 gr. donnèrent 0.4478 gr. de CO₂, et 0.0707 gr. de H₂O.

0.1828 gr. , 9.9 c.c. de N₂ (20° 768 m.m.).

0.1654 gr. , 0.1026 gr. de Ag Cl.

C₁₃H₁₀ONCl. Calculé: C 67.38, H 4.31, N 6.04. Cl 15.83.

Trouvé: , 67.17, , 4.35, , 6.23, , 15.83.

¹⁾ MONTAGNE. Ber. 49, 2269. [1916].

*Action d'une solution alcoolique de potasse caustique
sur la 4. chloro-3.' amino-benzophénone.*

5 gr. de 4 chloro 3'. amino-benzophénone furent chauffés pendant 2 jours avec 50 c.c. d'une solution alcoolique de potasse caustique, après quoi le contenu du ballon fut versé dans l'eau; l'alcool fut chassé au bain de vapeur. Le précipité formé (A) fut séparé par filtration; le filtrat acidulé par de l'acide nitrique fut filtré de nouveau après quelques heures. Le nitrate d'argent donna un précipité assez considérable. Le précipité (A) fut recristallisé dans l'alcool dilué, puis dans un mélange d'essence de pétrole et de benzène, en présence de noir animal. Le 4. chloro-3.' amino-benzhydrol obtenu fondait à 92° (T.A.C.).

Analyse:

0.1835 gr. donnèrent 0.4503 gr. de CO_2 , et 0.0864 gr. de H_2O .

0.1817 gr. , 9.5 c.c. de N_2 (16°.5, 768 m.m.).

0.1600 gr. , 0.0967 gr. de Ag Cl.

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ONCl}$. Calculé: C 66.80, H 5.13, N 5.99, Cl 15.20.

Trouvé: , 66.92, , 5.27, , 6.12, , 14.93.

*Action d'une solution alcoolique de potasse caustique
sur le 4. chloro-3.' amino-benzhydrol.*

La réaction eut lieu comme pour la 4. chloro-3.' amino-benzophénone. Le contenu du ballon fut traité de la même manière. Le nitrate d'argent donna un précipité faible.

4. Bromo-3'. amino-benzophénone.



Une solution bouillante de 15 gr. de 4. bromo-3.' nitro-benzophénone ¹⁾ dans 75 c.c. d'acide acétique fut réunie à une solution de 50 gr. de chlorure d'étain cristallisé dans 75 c.c. d'acide chlorhydrique pd. sp. 1.195. La réaction vive terminée, le mélange fut chauffé pendant une heure et demie au bain de vapeur, après quoi on y ajouta de l'eau. Le mélange fut chauffé à l'ébullition jusqu'à ce

¹⁾ MONTAGNE. Ber. 49, 2266. [1916].

que la solution fut devenue limpide; celle-ci fut versée bouillante sur de la glace et sursaturée par une solution de potasse caustique. Le précipité fut recristallisé dans l'alcool. Le rendement fut de 90—95 %. Pt. de fus. 135° (T.A.C.); pt. d'éb.₁₁ 250° (environ) sous un léger dédoublement.

Analyse:

0.1880 gr. donnèrent 0.3902 gr. de CO₂, et 0.0621 gr. de H₂O.

0.1917 gr. , 8.6 c.c. de N₂ (16°.5, 758 m.m.).

0.1703 gr. , 0.1161 gr. de Ag Br.

C₁₃H₁₀ONBr. Calculé: C 56.52, H 3.62, N 5.07, Br 28.98.

Trouvé: , 56.60, , 3.70, , 5.17, , 29.01.

Action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur la 4. bromo-3'-amino-benzophénone.

5 gr. de 4. bromo 3.' amino-benzophénone furent chauffés pendant deux jours avec 50 c.c. d'une solution alcoolique de potasse caustique, après quoi le contenu du ballon fut versé dans l'eau, l'alcool fut chassé au bain de vapeur. Le précipité formé (A) fut séparé par filtration; le filtrat, acidulé avec de l'acide nitrique, fut filtré de nouveau après quelques heures. Le nitrate d'argent donna un précipité assez fort.

Le précipité (A) fut recristallisé dans l'alcool dilué, puis dans le benzène; le 4. bromo-3.' amino benzhydrol fondait à 87° $\frac{1}{4}$ (T.A.C.).

Analyse:

0.1896 gr. donnèrent 0.3903 gr. de CO₂, et 0.0736 gr. de H₂O.

0.2016 gr. , 8.9 c.c. de N₂ (17°.5, 758 m.m.).

0.1699 gr. , 0.1153 gr. de Ag Br.

C₁₃H₁₂O N Br. Calculé: C 56.11, H 4.31, N 5.03, Br 28.77.

Trouvé: , 56.14, " 4.35, " 5.07, , 28.88.

Action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur le 4 bromo-3'. amino-benzhydrol.

La réaction eut lieu comme il fut décrit ci-dessus. Le contenu du ballon fut traité de la même manière. Le nitrate d'argent donna un précipité faible.

Action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur la 4. 4'. dichloro-3. amino benzophénone¹).

5 gr. de 4. 4'. dichloro 3. amino-benzophénone furent chauffés pendant deux jours avec 100 c.c. d'une solution alcoolique de potasse caustique, après quoi le contenu du ballon fut versé dans l'eau; l'alcool fut chassé au bain de vapeur. Le précipité (A.) fut filtré; le filtrat, acidulé par de l'acide nitrique, fut filtré après quelques heures. Le nitrate d'argent donna un précipité faible.

Le précipité (A.) fut recristallisé dans l'alcool dilué, puis dans un mélange de benzène et d'essence de pétrole en présence de noir animal. Le 4. 4'. dichloro-3. amino-benzhydrol formé fondait à 94° (T.A.C.).

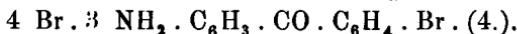
Analyse:

0.1784 gr. donnèrent	0.3814 gr. de CO ₂ et 0.0681 gr. de H ₂ O.
0.2072 gr. ,	9.8 c.c. de N ₂ (18°, 755 m.m.).
0.1582 gr. ,	0.1679 gr. de Ag. Cl.
C ₁₃ H ₁₁ O N Cl ₂ .	Calculé: C 58.20, H 4.10, N 5.22, Cl 26.49
	Trouvé: , 58.30, , 4.27, , 5.39, , 26.24

Action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur le 4. 4'. dichloro-3. amino-benzhydrol.

La réaction eut lieu comme pour la combinaison nommée ci-dessus; sur 5 gr. de benzhydrol on prit 50 c.c. d'une solution alcoolique de potasse caustique. Le contenu du ballon fut traité de la même manière. Le nitrate d'argent donna un précipité faible.

4. 4'. Dibromo-3. amino-benzophénone.



Cette combinaison fut préparée par réduction de la combinaison nitro correspondante²). La 4. 4' dibromo- 3. nitrobenzophénone fut dissoute dans l'acide acétique; on ajouta

¹) MONTAGNE. Ce Rec. 21, 27, [1902].

²) MONTAGNE. Ber. 48, 1031. [1915]. La preuve de la structure de cette combinaison fut fournie par sa transition par nitration en 4.4'. dibromo 3.3'' dinitro-benzophénone. MONTAGNE. Ber. 48, 1027. [1915].

à la solution bouillante une solution de chlorure d'étain dans l'acide chlorhydrique. La réaction vive terminée, le mélange fut chauffé pendant une demi heure au bain d'air; on y ajouta ensuite de l'eau et de la glace; la masse ainsi obtenue fut immédiatement sursaturée par une solution de potasse caustique. Le précipité fut recristallisé dans l'alcool. Pt. de fus. $149^{\circ} \frac{3}{4}$ (T.A.C.).

Le rendement fut de 90% environ.

Analyse:

0.1776 gr. donnèrent 0.2850 gr. de CO_2 et 0.0398 gr. de H_2O .

0.1914 gr. , 6.7 c.c. de N_2 (21° , 768 mm.).

0.1444 gr. , 0.1542 gr. de Ag Br.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ONBr}_2$. Calculé: C 48.94, H 2.53, N 3.94, Br. 45.07.

Trouvé: , 43.76, , 2.51, , 4.00, , 45.44.

Action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur la 4. 4'. dibromo-3. amino-benzophénone.

5 gr. de 4. 4'. dibromo-3. amino-benzophénone furent chauffés pendant deux jours avec 100 c.c. d'une solution alcoolique de potasse caustique, après quoi le contenu du ballon fut versé dans l'eau; l'alcool fut chassé au bain de vapeur. Le précipité (A) fut séparé par filtration; le filtrat, acidulé par de l'acide nitrique, fut filtré de nouveau après quelques heures, Le nitrate d'argent donna un précipité assez considérable.

Le précipité (A) fut recristallisé dans l'alcool dilué puis encore une fois dans un peu d'alcool. Le 4. 4'. dibromo-3. amino benzhydrol est fusible à $116^{\circ} \frac{3}{4}$ (T. A. C.).

Analyse:

0.1938 gr. donnèrent 0.3141 gr. de CO_2 , et 0.0554 gr. de H_2O .

0.1938 gr. , 6.9 c.c. de N_2 (20° , 768 m.m.).

0.1327 gr. , 0.1402 gr. de Ag Br.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O N Br}_2$. Calculé: C 43.69, H 3.08, N 3.92, Br. 44.81.

Trouvé: , 44.20, , 3.20, , 4.09, , 44.96.

Action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur le 4. 4'. dibromo-3. amino-benzhydrol.

La réaction eut lieu comme elle a été décrite ci-dessus.

Le contenu du ballon fut traité de la même manière; sur 5 gr. de benzhydrol on prit 50 c.c. d'une solution alcoolique de potasse caustique. Le nitrate d'argent donna un précipité faible.

Octobre 1916.

*Laboratoire de chimie organique de
l'Université de Leyde.*

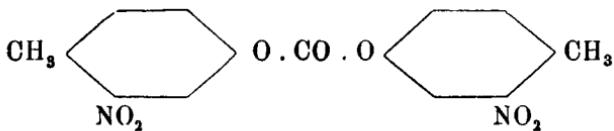
(*Reçu le 20 Oct. 1916*).

Nitration du carbonate de p-crésyle,

PAR M. A. F. HOLLEMAN et *Mlle* J. M. A. HOEFLAKE.

Il est connu que le phénol donne par sa nitration le para- et l'orthonitrophénol et probablement ce dernier en quantité prépondérante. Par une recherche de KEMPF¹⁾ on sait que le carbonate de phényle donne par sa nitration le dinitrophénol 1.2.4 (OH = 1), c'est-à-dire que la substitution a lieu aussi aux places para et ortho dans ce composé.

D'après les vues, en vogue sur la substitution dans le noyau benzénique, il dut donc être très surprenant que la nitration du carbonate de p-crésyle donne comme produit principal



dans lequel le groupe nitro s'est placé en méta envers le groupe O . CO . O.

Dans cet ordre d'idées les „Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRUNIG”, qui ont découvert cette réaction, écrivent dans leur brevet du 18 janvier 1909: ²⁾.

„Dieser Reaktionsverlauf war nicht vorauszusehen, da „Phenylcarbonat beim Nitrieren gleichzeitig in o- und p-, Stellung zum Phenolsauerstoff substituiert wird, also auch

¹⁾ J. Pr. (2) 1, 407 (1870).

²⁾ Frdl. 9, 151.

„heim p-Kresolcarbonat Substitution in o-Stellung zum „Phenolsauerstoff erwartet werden musste, während sich „zeigt, dass in diesem Fall ausschliesslich der dirigierende „Einfluss der Methylgruppe der entscheidende ist und nur „eine Nitrogruppe in m-Stellung zur OH-Gruppe eintritt.“

Nous avons tenu à répéter cette nitration, d'abord pour nous convaincre nous-mêmes du résultat décrit, mais aussi pour rechercher s'il ne se forme pas un isomère en quantité subordonnée. Voici la description des essais, qui ont été exécutés exclusivement par Mlle HOEFLAKE.

Préparation du carbonate de p-crésyle et des deux nitro-p-crésols.

I. Carbonate de p-crésyle. Ce composé s'obtient facilement en dissolvant du p-crésol dans la quantité équivalente d'une lessive potassique, de manière que la solution contienne environ 30 % de crésolate, et en y introduisant un courant de gaz phosgène. La température s'élève d'abord; la fin de l'opération est atteinte quand la température baisse. Le phosgène est entièrement absorbé. Le carbonate se sépare dès l'introduction du gaz. Il est filtré, trituré avec une lessive diluée (3—5 %) pour éloigner quelque crésol adhérent, et cristallisé dans l'alcool. Le rendement fut de 83 % de la théorie. Le composé se présente en aiguilles luisantes, d'un point de fusion de 113°.

II. Nitro-p-crésol $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{OH} = 1.2.4$, 36 gr. de carbonate de p-crésyle bien pulvérisés sont dissous dans 360 gr. d'acide sulfurique de 100 %. En maintenant la température à 12° environ on y ajoute lentement 21 gr. d'acide nitrique réel dissous dans 56 gr. d'acide sulfurique de 100 %. On verse sur de la glace; le précipité est filtré, lavé et saponifié en le faisant bouillir avec un petit excès d'une lessive potassique de 10 % à un réfrigérant descendant pendant environ $\frac{3}{4}$ d'heure. Le liquide est acidulé et épuisé avec de l'éther; la solution éthérée est évaporée et laisse un résidu résineux, qui est distillé dans le vide, puis traité

pendant quelque temps avec un courant de vapeur, afin d'éloigner l'isomère 1.3.4. On filtre la liqueur chaude, d'où se dépose par refroidissement le nitrocrésol en petits prismes obliques du point de fusion de 79°. Il peut être recristallisé dans le chloroforme.

III. Nitro-p crésol $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH} = 1.3.4$. Ce composé fut préparé suivant la méthode de NÖLTING et WILD¹⁾, modifiée par BRASCH et FREYES²⁾, c'est à dire par la nitration et la diazotation de la p-toluidine.

Il fut purifié par deux distillations dans un courant de vapeur. Son point de fusion était alors de 32° (en tube capillaire), tandis que le pt. de solidification fut trouvé à 31° 8. Sa réfraction, déterminée avec l'appareil ZEISS—ABBE fut de 1.574 à 40°. La couleur est jaune clair et l'odeur est forte, comme celle de l'ortho-nitrophénol.

Nitration du carbonate de p-crésyle et dosage des isomères.

La nitration du dit composé causa d'abord beaucoup de difficultés par l'emploi de l'acide nitrique seul, qui donnait lieu à une forte résinification. Ce ne fut qu'en travaillant dans une solution sulfurique que le résultat devint satisfaisant.

25 gr. du carbonate de p-crésyle, bien pulvérisé, sont dissous dans 250 gr. d'acide sulfurique de 100 %. On y ajouta lentement un mélange de 14.00 gr. d'acide nitrique réel et 25 c.c. d'acide sulfurique de 100 %. La température est tenue à + 4°, montant à la fin à + 9°. On agite constamment en continuant pendant un quart d'heure encore après l'introduction du mélange nitrique. La nitration étant ainsi accomplie, on détermine la quantité des isomères de la manière suivante.

On verse sur de la glace; un produit jaune-clair se sépare. On filtre à la trompe; lorsque ceci cause des diffi-

¹⁾ B. 18, 1339. (1885).

²⁾ B. 24, 1916. (1891).

cultés, on neutralise après l'éloignement de la quantité principale de l'acide. La couleur jaune des nitrocrésolates sert d'indicateur. Afin de saponifier le carbonate de nitrocrésyle, on ajoute une solution de 20 gr. de soude caustique et autant d'eau que le volume total du liquide est d'un demi-litre environ; ensuite on fait bouillir à un réfrigérant ascendant jusqu'à ce que le tout soit entré en solution, ce qui dure environ 20 minutes. S'il se trouve alors dans le ballon un résidu difficilement saponifiable, ce pourrait être du carbonate de crésyle ayant échappé à la nitration et l'essai pour le dosage quantitatif des isomères doit être rejeté.

Après refroidissement du liquide rouge-foncé, on acidule avec de l'acide sulfurique dilué. On a alors les nitrocrésols

à l'état libre et on peut doser l'isomère $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{OH}$



vu qu'il est volatil avec de la vapeur d'eau, tandis que

l'isomère $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{OH}$ reste dans le ballon.



Dans ce but on introduit dans le liquide, chauffé d'abord à son point d'ébullition et dont le volume ne doit pas surpasser 800 c.c., un courant de vapeur.

Le ballon est adapté à un réfrigérant et on refroidit soigneusement le récipient dans de la glace. On distille jusqu'à ce que le distillat ait un volume de 500 à 600 c.c. Ce liquide est soumis de nouveau à une distillation dans un courant de vapeur; on rassemble alors environ 300 c.c.

Ce deuxième distillat est extrait avec de l'éther; la solution est distillée dans un petit ballon à fond rond et à col long, d'abord dans le bain-marie; ensuite l'éther est complètement éloigné dans le vide à la température ordinaire, jusqu'à poids constant.

Cette méthode opératoire donne des résultats satisfaisants; en voici les preuves:

a) Mélange de 25 gr. de $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{OH} = 1.2.4$ et 1.516 gr. de 1.3.4.

Trouvé 1.511 gr. ou 5.8 %, calculé 5.8 %.

b) 25 gr. et 1.480 gr. Trouvé 1.460 gr. ou 5.5 %, calculé 5.6 %.

Toutefois, en appliquant cette méthode au produit de saponification, il faut y apporter une correction, parce que le nitrocrésol $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH} = 1.2.4$ n'est pas complètement réfractaire à l'action d'une lessive caustique diluée et bouillante. Il se résinifie partiellement dans ces circonstances en enveloppant une partie du nitrocrésol $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH} = 1.3.4$ qui échappe ainsi au dosage quantitatif. Ce composé lui-même ne montre pas la moindre résinification, même en le faisant bouillir (2 gr.) pendant une heure avec 50 c.c. d'une lessive de 10 %. Aussi ce nitrocrésol, distillé avec la vapeur d'eau, est parfaitement exempt de résine.

Afin d'évaluer cette correction, les essais suivants furent faits:

a) 25 gr. de $\text{CH}_3 \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{---} \end{array} \text{OH} + 1.490$ gr. de NO_2

$\text{CH}_3 \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{---} \end{array} \text{OH}$ furent portés dans 500 c.c. d'eau,

contenant 16 gr. de Na OH. On fit bouillir pendant $1\frac{1}{2}$ heure au réfrigérant ascendant. Regagné de la manière décrite ci-dessus 1.410 gr. ou 5.3 %; calculé 5.6 %.

b) Même essai, mais avec 1.496 gr. sur 25 gr.; durée de l'ébullition 3 heures; regagné 1.394 gr. ou 5.2 %, calculé 5.5 %.

On peut donc fixer la correction à 0.3 %.

La méthode opératoire décrite donne lieu encore aux remarques suivantes:

1. La distillation à la vapeur d'eau doit être répétée deux fois, parce qu'il passe d'abord aussi une certaine quantité de l'isomère $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH} = 1.2.4$, ainsi qu'il est démontré par l'essai suivant:

5 gr. de ce composé, portés dans 200 c.c. d'eau, furent soumis à la distillation dans un courant de vapeur. Le distillat contenait 50 à 60 mgr. par 100 c.c. En soumettant le distillat à la même opération, il ne passe presque plus rien.

2. Présence de dinitrocrésol. Dans la distillation à vapeur d'eau il passait, outre le mononitrocrésol $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH} = 1.3.4$, encore une petite quantité d'un composé fondant à 159°, dont la quantité augmentait beaucoup en employant pour la nitration deux fois la quantité calculée d'acide nitrique. Ce composé, cristallisant en aiguilles très-fines d'une couleur jaune-pale, est un dinitrocrésol, dont voici l'analyse:

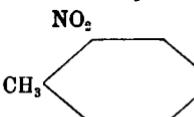
Matière 0.1797 gr.; 22.3 c.c. d'azote à 18° et 760.5 m.m. de press. bar.

Azote trouvé 14.3, calculé 14.1%.

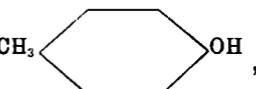
Pour la raison suivante ce dinitrocrésol doit se former principalement aux dépens du nitrocrésol $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH} = 1.2.4$ (ou plutôt du carbonate correspondant): en nitrant le carbonate de crésyle avec deux fois la quantité théorique d'acide nitrique, il se forme, d'après un dosage approximatif, encore au moins 3% de mononitrocrésol 1.3.4, tandis que la nitration avec la quantité théorique d'acide nitrique en donne 3.6%. Le carbonate de cet isomère-ci semble donc échapper aisément à la nitration ultérieure, ce qui permet de conclure, que le petit excès de 5% à 10% d'acide nitrique, employé dans les nitration définitives, ne peut pas déprimer sensiblement la quantité du nitrocrésol $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH} = 1.3.4$.

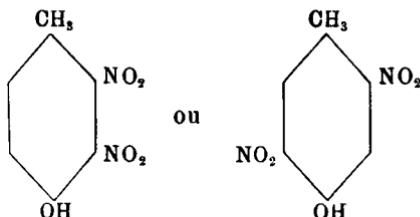
Le produit nitré, provenant de la nitration avec deux fois la quantité théorique d'acide nitrique, se résinifie considérablement par la saponification avec de la potasse caustique. Vu que le mononitrocrésol 1.2.4 a la même propriété,

il est très vraisemblable que le produit nitré contient comme produit principal le dinitrocrésol $\text{CH}_3 \cdot (\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OH} = 1.2.6.4.$ qui doit se résinifier encore davantage sous l'influence d'alcali caustique, et que le dinitrocrésol volatil est le produit accessoire

de la nitration ultérieure de 

Quant à la structure du dinitrocrésol, fondant à 159° , puis qu'il est volatil avec la vapeur d'eau et se forme aux dépens de

 , il faut admettre qu'il est



cette dernière formule étant la plus vraisemblable, parce que le p-dinitrobenzène aussi est assez volatil.

La formation de ce produit dinitré dans les essais quantitatifs décrits ci-dessous ne peut donc pas influencer la quantité formée du mononitrocrésol $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH} = 1.3.4.$ D'autre part la présence d'une petite quantité de produit dinitro ne cause pas de perturbation dans le dosage du mononitrocrésol volatil. En voici la preuve:

On ajoutait à un mélange de 25 gr. de 1.2.4 et 1.500 gr. de 1.3.4 ($\text{CH}_3 = 1$) 0.7 gr. de ce produit dinitro. Trouvé alors 5.3 % de 1.3.4. donc après correction 5.6% calculé 5.5 %.

Toutefois, la quantité de l'isomère 1.3.4 peut être trouvée facilement trop haute par la méthode décrite, si la nitration du carbonate de crésyle n'a pas été complète; car alors la saponification donne du p-crésol non nitré qui distille avec le 1.3.4 et est extrait aussi avec de l'éther. C'est

pourquoi il fallut employer un petit excès d'acide nitrique.

3. Eaux de lavage. En versant la liqueur nitrique sur de la glace et essorant ensuite à la trompe, on obtint un liquide acide du volume de 3.25 l. en partant de 50 gr. de carbonate de crésyle. Un litre en fut extrait avec de l'éther, qui fut distillé pour la plus grande partie; le résidu fut rendu alcalin, l'éther chassé complètement au bain-marie; ensuite on distilla deux fois dans un courant de vapeur, après avoir acidulé. On obtint ainsi 15 mgr. de nitrocrésol, donc pour le volume total 49 mgr., ou 0.08 % (car 50 gr. de carbonate de crésyle donnent 63 gr. de mononitrocrésol) Dans un deuxième essai, on obtint 0.05 %. Les liqueurs-mères peuvent donc être abandonnées.

Essais quantitatifs.

I. 25.00 gr. de carbonate de p-crésyle dissous dans 250 gr. d'acide sulfurique de 100 %. 14.00 gr. d'acide réel dans 25 c.c. d'acide sulfurique de 100 %. Temp. 4—9°. Trouvé 1.096 gr. de $\text{CH}_3\cdot\text{NO}_2\cdot\text{OH}$ = 1.3.4; pt. de sol. 30°.3; réfraction (Zeiss-Abbe) 1.574 à 40°.

25.00 gr. de carbonate peuvent donner 31.61 gr. de mononitrocrésols.

En pourcents on a donc obtenu 3.5 % ou après correction 3.8 % (de 1.3.4).

II. Mêmes quantités, température 3—8°. Trouvé 1.054 gr. de 1.3.4, d'un pt. de sol. de 30.°2; réfraction 1.574 à 40°. En pourcents 3.6 %. (corrigé)

III. Mêmes quantités, temp. 15—20°. Trouvé 1.429 ou 4.8 % (corrigé). Pt. de sol. 30.°7. Réfr. 1.574 à 40°.

IV. Mêmes quantités; temp. ± 25°. Trouvé 1.140 gr. ou 3.9 % (corrigé). Pt. de sol. 30°.1¹.

¹⁾ Le pt. de sol. dans les essais de contrôle décrits à la p. 275 fut trouvé à 31.°1—31.°2 donc à 1° plus haut. Une correction à cause de ceci n'a cependant pas d'influence sensible sur le pourcentage, trouvé ici.

Nitration du carbonate de phényle en milieu sulfurique.

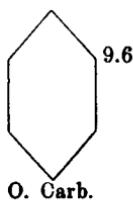
Afin de pouvoir appliquer les règles de substitution que j'ai développées il y a quelques années, il fallait nitrer d'une part le carbonate de phényle, d'autre part le toluène en milieu sulfurique. Or, cette dernière opération ne peut pas être réalisée sans la formation de produits dinitro. Nous avons donc dû nous contenter d'exécuter seulement la première nitration.

Dans ce but, 12 gr. de carbonate de phényle furent dissous dans 60 gr. d'acide sulfurique concentré et nitré par 7.32 gr. d'acide nitrique réel (la quantité calculée) dissous dans 20 gr. d'acide sulfurique.

La température fut tenue à -5° . Le dosage de l'ortho-nitrophénol, obtenu par saponification du produit nitré, se fit de la même façon décrite ci-dessus pour le nitrocrésol $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CH} = 1.3.4$. On obtint ainsi 9.6 % de composé ortho dans le produit nitré, au lieu de 10.7 % sans acide sulfurique¹⁾. Son influence est donc faible dans ce cas. En employant un petit excès d'acide nitrique, savoir 7.7 gr. au lieu de 7.32 gr. et en opérant à $+15^{\circ}$, il s'était formé du dinitrophénol en quantité appréciable. Il faut donc éviter soigneusement un excès de cet acide.

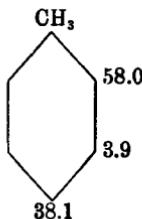
Considérations théoriques.

La nitration du carbonate de phényle en milieu sulfurique a donné:

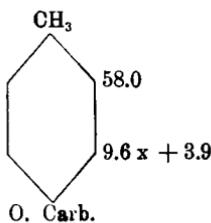


¹⁾ Ce Rec. 36, 58 (1916).

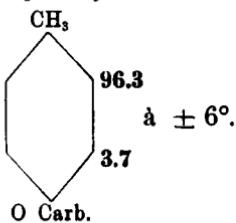
La nitration du toluène à 0° donne, d'après une recherche de J. VERMEULEN¹⁾,



En admettant que la nitration de ce dernier composé en solution sulfurique donne à peu près les mêmes résultats (supposition d'ailleurs bien vraisemblable), on doit donc avoir dans la nitration du carbonate de p-crésyle:



tandis qu'on a trouvé



à $\pm 6^{\circ}$.

Si l'on pose $x = 0$, c'est-à-dire que l'influence du groupe O. Carb. est infiniment petite en comparaison de celle du groupe méthyle, la relation des isomères dût être 58.0 : 3.9, ou 93.7 : 6.3. Le résultat trouvé approche donc sensiblement de cette prévision théorique, quoique quelque perturbation semble être en jeu.

Cette recherche nous apprend donc le fait très curieux, que l'influence de l'hydroxyde, qui est à l'état libre beaucoup plus grande que celle du méthyle quant aux places où entrent de nouveaux substituants, peut être rendue presque nulle par le remplacement de l'atome de H du groupe OH. Dans ce sens, le brevet cité de MEISTER, LUCIUS et BRÜNING a raison de dire qu'une influence si forte n'était pas à prévoir.

Amsterdam, Octobre 1916.

Laboratoire de chimie organique de l'Université.

(Reçu le 21 Oct. 1916).

¹⁾ Ce Rec. 33, 5 (1913).

Sur quelques dérivés des amino-acides,

PAR M. J. TH. BORNWATER.

J'avais l'intention de continuer mes recherches avec le chlorure d'oxalyle quant à sa réaction avec quelques amino-acides, qui prennent naissance par l'hydrolyse des albuminoïdes, à savoir l'ornithine, la proline et des dérivés de l'acide aspartique.

Probablement je n'aurai pas l'occasion de finir ces recherches prochainement.

Pour préparer ces amino-acides j'ai suivi quelquefois une autre méthode que celle déjà décrite, qui donnait lieu à la formation de produits accessoires. C'est pourquoi je veux communiquer la préparation de quelques dérivés jusqu'à présent inconnus ou préparés d'une autre manière.

Benzoyl d. amino-valérianate d'éthyle
C₆H₅CONHCH₂ . CH₂ . CH₂ . COOC₂H₅

La benzoylpipéridine fut préparée en faisant bouillir le chlorure de benzoyle et la pipéridine en quantités équimoléculaires dans du benzène sec. Après le dégagement du gaz chlorhydrique et l'évaporation du benzène, on obtint la benzoylpipéridine avec un rendement théorique.

Ensuite on peut se procurer l'acide benzoyl d. amino-valérianique suivant la méthode de SCHOTTEN¹⁾ et de cet acide on peut obtenir l'éther éthylique de la manière suivante:

10 Grammes de l'acide benzoyl d. amino-valérianique furent mis en suspension dans 50 c.c. d'alcool absolu, on y passa un courant de gaz chlorhydrique sec à la température ordinaire et après la saturation on fit encore bouillir quelque temps. Après le refroidissement on versa la solution claire sur de l'eau glacée et il se sépara une huile. Après la neutralisation avec du bicarbonate de potassium, on épura par de l'éther. La solution éthérée fut enfin séchée avec du sulfate de sodium anhydre et, après la distillation de l'éther, le résidu fut rectifié dans le vide absolu, obtenu au moyen de l'air liquide. A une pression d'environ 0 m.m. le point d'ébullition était de 185° C. Le distillat était limpide et se cristallisa bientôt. Point de fusion 26° C. Rendement 10 gr.

0.1956 gr. donnèrent 0.4813 gr. CO₂ et 0.1295 gr. H₂O.

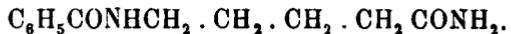
0.4732 gr. donnèrent 23.9 c.c. d'Az à 20° et 763 m.m.

Donc trouvé: 67.10% C; 7.40% H; 5.77% Az.

Calcule pour C₁₄H₁₉O₃Az: 67.42% C; 7.68% H; 5.62% Az.

De ces résultats on peut donc déduire que le benzoyl d. amino valérianate d'éthyle s'est formé.

Amide de l'acide benzoyl d. amino-valérianique.



En agitant pendant deux jours le benzoyl d. amino-valérianate d'éthyle avec environ cinq fois son volume d'une solution d'ammoniaque à 25%, un précipité blanc s'était formé, qui fut recristallisé dans de l'eau bouillante. En refroidissant de petits cristaux se déposaient, qui fondaient à 181°.5 C.

¹⁾ Ber. d. D. ch. G. 17, pag. 2545, 42, pag. 2989.

0.1625 gr. donnèrent 0.3914 gr. CO₂ et 0.1073 gr. H₂O.

0.1528 gr. donnèrent 16.4 c.c. d'Az à 15° C. et 764.8 m.m.

Donc trouvé: 65.68 % C; 7.33 % H; 12.59 % Az.

Calculé pour C₁₂H₁₆O₂Az₂: 65.41 % C; 7.32 % H; 12.7 % Az.

De ces résultats on peut donc déduire que l'amide de l'acide benzoyl d. amino-valérianique s'est formée.

Chlorhydrate du benzoyl d. diamino-valérianate d'éthyle



Sept grammes de l'acide benzoyl d. diamino-valérianique (benzoyl-ornithine) furent mis en suspension dans 50 c.c. d'alcool absolu. On y passa un courant de gaz chlorhydrique jusqu'à saturation et ensuite on plaça la solution dans un déssicateur avec de l'acide sulfurique et de la chaux. Après quelques mois de repos une masse vitreuse s'était formée. Traitée avec le chloroforme sec et chauffée, elle se transforma en une poudre blanche, qui fut analysée après désecration.

0.2045 gr. donnèrent 0.4120 gr. CO₂ et 0.1236 gr. H₂O.

0.1928 gr. donnèrent 16.4 c.c. d'Az à 18° C. et 746.2 m.m.

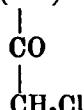
0.2649 gr. donnèrent 0.1252 gr. AgCl.

Donc trouvé: 54.94 % C; 6.76 % H; 9.59 % Az; 11.40 % Cl.

Calculé pour C₁₄H₂₁O₃Az₂Cl: 55.86 % C; 7.04 % H; 9.31 % Az; 11.79 % Cl.

De ces résultats on peut donc déduire que le chlorhydrate du benzoyl d. diamino-valérianate d'éthyle s'est formé.

Chloracétyl aspartate diéthylique



En faisant bouillir le chlorure de chloracétyle et le chlorhydrate de l'aspartate diéthylique en quantités équimoléculaires dans du benzène sec, le dégagement de gaz chlorhydrique fut terminé après une heure d'ébullition. Tout fut dissous et, après l'évaporation du benzène, un liquide brun en résulta, qui ne se laissa pas cristalliser.

C'est pourquoi on le rectifia dans le vide absolu. Sous une pression d'environ 0 m.m. le point d'ébullition était de 139° C. Un liquide limpide fut obtenu. En dissolvant une goutte dans l'essence de pétrole et en réfrigérant ceci dans un mélange réfrigérant, on obtint de petits cristaux, qu'on put semer dans le liquide, qui se solidifia bientôt après à la température ordinaire et qui fondait à 46°—47° C. Il avait les mêmes propriétés que celui décrit par E. FISCHER et SUZUKI¹).

LEYDE, Juillet 1916.

*Laboratoire de chimie org. de
l'Université.*

(Présenté à la Rédaction le 17 Novembre 1916).

¹) Ber. d. D. ch. G. 37 pag. 4588.

**Dosage microchimique de petites quantités de platine
en présence d'or et d'argent,**

PAR M. M. VAN BREUKELEVEEN.

Dans les lingots d'or et d'argent, qu'on trouve dans le commerce, des quantités de platine tantôt minimales tantôt plus grandes sont souvent présentes. Pour le dosage des plus grandes quantités on peut se servir de la méthode d'ARCET. Dans les „Mededeelingen van s'Rijks Munt No. 6. p. 48” A. D. VAN RIEMSDIJK communique comme résultat d'un examen de cette méthode que „la méthode d'Arcet pour déterminer la somme de l'or et du platine, dans un alliage contenant ces deux métaux, a seulement de la valeur, si l'on veut se contenter d'un résultat approximatif. La vraie teneur en platine ne sera obtenue que rarement”. Un grand nombre d'expériences, exécutées par VAN RIEMSDIJK, ont démontré qu'il en résulte ordinairement un déficit de platine, mais que ce déficit n'est pas constant pour une même teneur en or. Là où il s'agit de déterminer exactement dans un alliage 5 ou moins de millièmes de platine, cette méthode ne donnera pas des résultats qui peuvent servir.

Au laboratoire de l'ancienne affinerie de W. A. VAN DORP à Amsterdam on avait souvent à doser une teneur en platine de 5 ou moins de millièmes dans des barres d'or ou d'argent. C'est là que j'ai élaboré la méthode microchimique, dont

je me suis servi, elle a encore l'avantage de démontrer qualitativement la présence du platine.

Voici en quelques mots la marche de l'essai qualitatif. L'échantillon de métal noble, consistant en or, argent, cuivre et platine est débarassé de l'argent avec de l'acide sulfurique; pour l'éloignement total de l'argent, il est nécessaire que, sur une partie d'or, se trouvent au moins quatre parties d'argent. On transforme ensuite l'or et le platine en chlorures et on décompose par la chaleur l' HAuCl_4 , pour obtenir l' AuCl insoluble dans l'eau. Enfin on reconnaît le platine sous le microscope par un précipité d'octaèdres de K_2PtCl_6 , après l'addition de KCl .

Le dosage du platine s'effectue alors de la manière suivante.

Commençons par un alliage d'environ 500 millièmes d'or. On en pèse $\frac{1}{4}$ de gr. qu'on met dans une fossette creusée dans un morceau de charbon de bois avec $\frac{1}{2}$ gr. d'argent exempt de platine. Puis on y dirige la flamme d'une soufflerie à gaz et on fond les métaux jusqu'à ce qu'ils forment une petite boule homogène. Cette boule est laminée à fin de former une bande, qu'on chauffe avec 25 c.c. d'acide sulfurique concentré, dans un creuset de porcelaine (de 35 c.c.) pendant 20 minutes au bain de sable jusqu'à l'ébullition.

On déverse l'acide sulfurique chaud et on lave l'or et le platine non dissous, qui ont encore la forme de la bande, avec de l'eau; puis on les dissout dans une quantité d'eau régale aussi petite que possible; on évapore la solution à secousse au bain marie et finalement on élimine tout l'acide azotique en l'évaporant avec un peu d'acide chlorhydrique concentré.

On place alors le creuset dans une étuve, où on le chauffe à 170° — 190° pendant un quart à une demi heure. L'or se trouve alors sous forme de chlorure auroreux insoluble; le chlorure de platine n'est pas décomposé, seulement le H_2PtCl_6 a perdu un peu d'acide chlorhydrique.

On ajoute au résidu, qui contient aussi un peu d' AgCl_6 , parce que la totalité de l'argent n'a pas été éliminée par l'acide sulfurique, deux gouttes (0,1 c.c.) d'un acide chlorhydrique $\frac{1}{3}$ normal environ; on remue doucement, puis on prend avec une baguette microchimique une gouttelette microchimique, qu'on dépose sur un verre porte-objet et on y ajoute une trace de KCl solide; après une minute on voit sous le microscope la formation des octaèdres jaunes de K_2PtCl_6 .

Puis on met de nouveau deux gouttes de l'acide chlorhydrique faible dans le creuset; on remue un peu; on prend une seconde gouttelette et après addition de KCl on l'examine sous le microscope comme la première fois. On continue de cette façon, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'octaèdres sous le microscope après une minute environ. Le meilleur grossissement est de 140 linéaire.

On a donc à la fin une solution de platine diluée à tel point qu'elle ne sépare pas des cristaux de chloroplatinate de potassium par l'addition de KCl , dans les conditions où l'on opère. Si dans ces mêmes conditions on est parti d'un or à teneur connue en platine, on peut établir la valeur de deux gouttes de l'acide chlorhydrique faible en millièmes de platine dans l'alliage primitif. C'est ainsi que je trouvais, pour un millième de platine dans le quart de gramme d'alliage employé, 20 gouttes d'acide chlorhydrique. Il est évident que cette valeur des gouttes dépend du volume des gouttes, donc aussi de la température; d'où dépend encore la solubilité du chloroplatinate. L'image à laquelle on s'arrête sous le microscope dépend de l'observateur; il faut donc établir soi même la valeur des gouttes dans certaines conditions bien définies.

Si l'on veut examiner un alliage de plus forte teneur en or on pèse $\frac{1}{8}$ gr. et on y ajoute $\frac{1}{2}$ gr. d'argent; alors 10 gouttes de l'acide indiquent un millième de platine.

Si l'on doit examiner de l'argent sur la teneur en platine

on prend un $\frac{1}{2}$ gr. et on le fond avec $\frac{1}{8}$ gr. d'or exempt de platine.

Cette méthode fournit en quelques heures un résultat que, même par un examen très détaillé, on ne saurait atteindre plus exactement.

Bussum.

(*Reçu le 25 Nov. 1916*).

**Sur la complexité de quelques combinaisons
organiques du mercure.**

PAR M. EINAR BIILMANN et *Mlle* AGNES HOFF.

Dans des mémoires précédents une série de combinaisons complexes du mercure a été décrite, qui se forment par l'action de sels mercuriques sur des combinaisons éthyliéniques, l'oxydryle et $-Hg^+$, resp. $-HgX$ (X étant reste d'acide) se liant aux atomes de carbone doublement liés. C'est ainsi qu'on a obtenu des combinaisons mercuriques, dont quelques unes sont si complexes qu'elles ne se décomposent ni par de l'hydrogène sulfuré ni par des iodures ou des cyanures dissous, tandis que d'autres, quoique d'une complexité moindre, sont encore assez complexes pour ne pas se décomposer par les alcalis. D'autres combinaisons mercuriques complexes s'obtiennent par l'action de sels mercuriques sur l'acide malonique et ses dérivés; celles-ci sont aussi solubles dans les alcalis sans décomposition, mais ne sont pas assez complexes pour pouvoir résister à l'action de l'hydrogène sulfuré, des iodures ou des cyanures.

Dans un mémoire suivant nous allons décrire une combinaison nouvelle du dernier genre, obtenue par l'action de l'acétate de mercure sur l'acide allylmalonique. Dans la formation de ce corps l'acide allylmalonique réagit comme dérivé

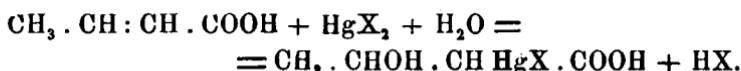
1) BIILMANN: B. **33**, 1641 (1900) **35**, 2572 (1902); **43**, 573 (1910). Lieb.
Ann. **388**, 259 (1912). HOFMANN et SAND B. **33**, 1340; 1358; 2698 (1900); **34**, 1385, 2906, 2910 (1901).

éthylénique. Dans le cours de ces recherches nous avons aussi préparé quelques combinaisons complexes du platine. Le but principal de ce travail cependant sera la recherche du degré de complexité de différentes combinaisons organiques du mercure du genre déjà nommé.

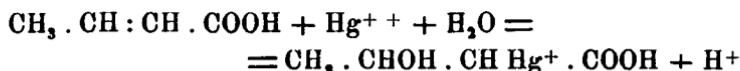
A. Détermination de la complexité des combinaisons mercuriques.

On peut déjà juger du degré de complexité d'une série de combinaisons mercuriques par leur résistance à différents réactifs. On obtient pourtant un examen bien plus approfondi en mesurant la concentration des ions mercuriques dans un mélange d'un sel mercurique et d'une combinaison organique formant des corps complexes.

Si nous considérons, en prenant l'acide crotonique comme exemple, la marche de la réaction que nous allons mesurer, l'équation stoechiométrique de l'action de l'acide crotonique sur un sel mercurique HgX_2 , en solution aqueuse, sera la suivante:



Envisagé comme réaction entre les ions l'équation de ce qui se passe prend cette forme:



Sous la condition très admissible que la réaction suit la loi de l'action de masse, elle continuera jusqu'à un équilibre déterminé par la température et les masses des constituants du mélange. La constante K de l'équilibre de la réaction sera

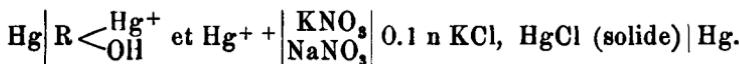
$$K = \frac{\left[R \begin{smallmatrix} Hg^+ \\ OH \end{smallmatrix} \right] \cdot [H^+]}{[R] \cdot [Hg^{++}]},$$

où $[R]$ et $\left[R \begin{smallmatrix} Hg^+ \\ OH \end{smallmatrix} \right]$ indiquent les concentrations du corps organique formant la combinaison complexe et de l'ion

complexe, tandis que $[Hg^{++}]$ et $[H^+]$ indiquent les concentrations des ions mercuriques non complexes et des ions hydrogène.

Si l'équilibre s'obtient tout de suite, la détermination de la concentration des ions mercuriques, dans un mélange préparé de manière connue, suffira pour le calcul des autres concentrations entrant dans la constante de l'équilibre.

Pour la détermination de la concentration des ions mercuriques, nous nous sommes servis de deux méthodes électrométriques différentes. Dans l'une nous avons formé un élément galvanique avec deux électrodes dont l'une se composait de mercure métallique et du mélange à examiner, tandis que l'autre était une électrode à calomel décinormale; ces électrodes furent réunies par une solution aqueuse de nitrate de potassium et de sodium. Il ne pouvait être question ici d'employer une solution de chlorure de potassium saturée, à cause de l'action des ions chlore sur les ions mercureux. Donc on peut représenter l'élément ainsi:



Pour pouvoir se servir de l'élément indiqué à la mesure de la concentration des ions mercuriques, il importe de savoir qu'une réaction prend place entre le mercure métallique et les ions mercuriques de la solution de l'électrode gauche, car cette réaction se continue jusqu'à ce que la solution contient environ 235 fois plus de mercure en forme d'ions mercureux qu'en forme d'ions mercuriques. Voilà pourquoi l'élément ne peut s'appliquer à la mesure voulue que dans le cas où la complexité au moment de l'équilibre est telle que la consommation des ions mercuriques et la dissociation ultérieure — qui en résulte — d'une partie du corps complexe pour la reproduction de l'équilibre est si minime, que: 1° on n'a guère besoin de compter avec elle en comparaison de la concentration totale du corps complexe et 2° elle ne cause pas une concentration suffisante

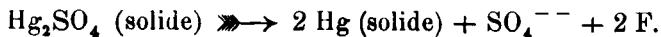
d'ions mercureux pour que des sels mercureux des acides présents puissent être formés par des réactions secondaires et précipités.

Le potentiel entre les deux électrodes provient de ce qu'on a versé sur le mercure des deux électrodes des solutions contenant des ions mercuriques et mercureux de différentes concentrations. Il a été mesuré de la façon ordinaire à l'aide d'un pont de Wheatstone et d'un galvanomètre contre un accumulateur dont le potentiel a été déterminé au commencement de chaque mesure à l'aide d'un élément normal. Si le potentiel de l'électrode gauche (contenant la solution à examiner) est trouvé π volts plus grand que celui de l'électrode droite (l'électrode de calomel décinormale), alors on a puisque π_1 indique le potentiel désiré de l'électrode gauche, et que le potentiel de l'électrode de calomel décinormale est compté de 0.337 volts

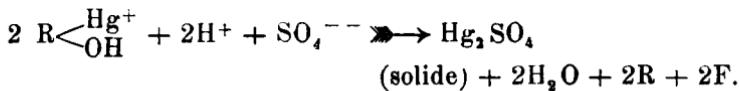
$$\pi = \pi_1 \div 0.337.$$

Si la concentration des ions mercuriques est telle qu'on ne peut se servir de ce procédé, on peut déterminer la concentration des ions mercuriques par l'examen électrométrique d'un élément, préparé selon les prescriptions données par LUTHER dans ses recherches sur la concentration des ions mercuriques d'une solution de chlorure mercurique. Par là on évite la mesure directe d'un élément, dans lequel le liquide à examiner se trouve en contact avec du mercure métallique. Dans notre cas nous l'avons obtenu de la manière suivante:

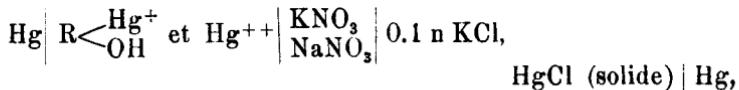
a. Premièrement nous avons mesuré le potentiel π_3 entre du mercure métallique et une solution saturée de sulfate mercureux dans de l'acide sulfurique 0.5 normal. Cette mesure a été faite contre l'électrode décinormale de calomel, en employant une solution de nitrate de potassium et de sodium pour réunir les liquides des deux électrodes. Le potentiel total de cet élément fut trouvé de 0.3314 volts, donc π_3 est de 0.6684 volts. La réaction à l'électrode mesurée est:



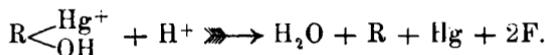
b. Ensuite nous avons mesuré le potentiel π_2 entre du sulfate mercureux solide et une solution préparée en mêlant une solution de sulfate mercurique contenant de l'acide sulfurique libre à une solution du corps complexe organique à examiner. La concentration des ions sulfate était à peu près la même que dans une solution d'acide sulfurique 0.5 normale. Avant la mesure cette solution a été saturée à la température d'essai par du sulfate mercureux solide en les faisant tourner ensemble. Le potentiel de l'électrode fut mesuré contre une électrode de calomel décinormale, une solution de nitrate de potassium et de sodium réunissant ces deux électrodes. La réaction à l'électrode examinée est:



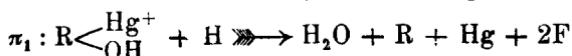
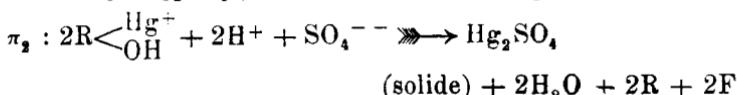
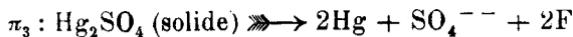
c. La mesure directe du potentiel π_1 d'une électrode de l'élément (v. p. 291).



ne peut s'effectuer dans les cas qui nous occupent ici, parce que la concentration des ions mercuriques sera trop grande. La réaction chimique qui cause π_1 s'exprime par l'équation:



Donc nous avons:



et alors d'après Luther: $\pi_1 = \frac{\pi_2 + \pi_3}{2}$

Donc les mesures de π_2 et π_3 permettent le calcul de π_1 .

Indépendamment de la manière employée pour déterminer le potentiel de l'électrode, on trouve la concentration (c) des ions mercuriques de la solution à l'aide de l'équation :

$$\pi_1 = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln c = \varepsilon_0 + \frac{0.0001983 \cdot 298}{2} \log c,$$

où ε_0 représente le potentiel normal des ions mercuriques qui a été trouvé de 0.86 volts.

Ainsi on a

$$\log c = 33.84 (\pi_1 - 0.86)$$

Dans les essais on n'a pas tenu compte du potentiel de diffusion. Dans la plupart des cas la concentration de l'acide sulfurique a été à peu près égale, et l'influence du potentiel de diffusion doit alors être regardés comme constante.

L'équation de la réaction nous dit que la concentration des ions hydrogène doit influer sur l'équilibre. Cette influence a été examinée par des essais spéciaux où la concentrations des ions hydrogène a été très variée, les concentrations des autres composants étant constantes. Dans les autres expériences au contraire la concentration des ions hydrogène était à peu près la même que dans un acide sulfurique 0.5 normal, tandis que les concentrations des autres composants variaient.

On peut examiner ainsi des combinaisons qui ne sont pas trop difficilement solubles dans les conditions présentes, car ni la concentration de la combinaison complexe, ni celle de l'excès du corps organique, qui nous donne le complexe, doivent être trop petites, au cas que la concentration des ions mercuriques doit être bien définie et constante. Autrement les réactions aux électrodes et d'autres circonstances peuvent influer sur la concentration des ions mercuriques. Le fait d'avoir pu reproduire les circonstances de nos essais et obtenir des potentiels très constants, et de voir les résultats conformes à nos suppositions, nous a assurés de l'exactitude de la méthode employée.

Nous avons examiné la complexité des mélanges de l'alcool allylique, de l'acide allylacétique, crotonique et maléique, avec une solution contenant du sulfate mercurique et de l'acide sulfurique libre. L'alcool allylique et l'acide allyl-acétique ont été examinés suivant la première méthode, l'acide crotonique et l'acide maléique selon la seconde. Quant aux essais sur l'influence des ions hydrogène, nous avons examiné l'acide crotonique selon l'une et l'autre méthode.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. Alcool allylique.

En additionnant un excès d'alcool allylique à une solution aqueuse d'un sel mercurique, il se dégage une très grande chaleur et on obtient une combinaison complexe mercurique, qui a été décrite il y a plusieurs années, par M.M. HOPMANN et SAND¹⁾ et par l'un de nous²⁾. La combinaison est si stable qu'elle n'est pas décomposée par l'hydrogène sulfuré, mais donne au contraire un sulfure stable. La composition du corps n'est pas tout à fait conforme à celle décrite ci-dessus (p. 290), car la combinaison paraît un anhydride du produit d'addition primaire. Par exemple le sulfate n'est pas $(C_3H_5\overset{(OH)_2}{Hg})SO_4$ mais $(C_3H_5OHg)SO_4$. Cependant ce fait n'a aucune influence sur les circonstances que nous avons à considérer. L'important, c'est que la réaction se fait entre une mol. d'alcool allylique, un ion mercurique et une mol. d'eau, en formant un ion mercurique complexe et un ion hydrogène.



Comme cette réaction se passe presque entièrement de gauche à droite, la concentration des ions $C_3H_5OHg^+$ peut

¹⁾ B. 33, 1840, 1858, 1858 (1900).

²⁾ BILTMANN, B. 33, 1642 (1900).

être regardée comme égale à la concentration totale du mercure. Par là on suppose cependant que le sel complexe serait complètement dissocié, ce qui n'est pas le cas. Mais, les bases complexes qui correspondent aux ions complexes étant très fortes, on doit admettre que le sel complexe a un degré de dissociation à peu près égal à celui de l'acide sulfurique; et, comme dans tous les essais la concentration des ions sulfate ne diffère que très peu, on doit admettre que les nombres trouvés sont relativement justes.

On peut par exemple calculer les concentrations dans un mélange comme suit:

A 25 c.c. d'une solution aqueuse contenant 0.8 mol. gr. d'alcool allylique, on ajoute 25 c.c. d'une solution aqueuse contenant 0.2 mol. gr. de HgSO_4 et du H_2SO_4 libre 1.0 normal. Par là on obtient un mélange contenant à peu près 0.1 mol. gr. du corps mercurique complexe respectivement de son eation. Par la formation d'une mol. du corps complexe, on obtient un équivalent d'acide et ainsi le mélange contiendra de l'acide sulfurique libre 0.6 normal. Quant à l'excès d'alcool allylique le mélange contient 0.3 mol. gr. Les concentrations des autres mélanges mesurés ont été calculées de cette manière. Sauf d'autres indications, il a été partout supposé et constaté par les expériences que la concentration d'ions mercuriques non complexes est si minime que la concentration du corps complexe doit être comptée égale à la concentration totale du mercure. Les potentiels trouvés (π) et les concentrations des ions mercuriques (c) ainsi que la constante d'équilibre (K) sont donnés ci-dessous. Pour la mesure nous avons employé un élément où la solution à examiner se trouve en contact avec du mercure. Dans le cours de 2—3 heures nous avons mesuré trois fois chaque mélange; nous indiquons toutes les mesures pour démontrer la constance de l'électrode.

Les trois premières colonnes donnent la composition de la liqueur examinée.

A. étant la concentration en mol. gr. de l'excès d'alcool allylique,

B. la concentration en mol. gr. du corps complexe, et
C. le titre de l'acide sulfurique libre.

Tab. I. Alcool allylique. $t = 25^\circ \text{ C.}$

	A.	B.	C.	$\pi.$	c.	K.
Ia	3/10	1/10	0.6	0.2527	$10 \div 9.15$	$10^{8.37}$
				0.2531		
				0.2527		
IIa	1/10	1/10	0.6	0.2702	$10 \div 8.56$	$10^{8.26}$
				0.2699		
				0.2701		
IIb	1/40	1/40	0.525	0.2742	$10 \div 8.44$	$10^{8.14}$
				0.2717		
				0.2735		
IIc	1/60	1/160	0.506	0.2762	$10 \div 8.40$	$10^{8.10}$
				0.2741		
				0.2735		
IId	1/640	1/640	0.500	0.2750	$10 \div 8.49$	$10^{8.19}$
				0.2700		
				0.2715		

On voit que dans les solutions assez faibles K est une constante.

II. Acide allylacétique.

En ajoutant une solution de sulfate mercurique à une solution d'acide allylacétique, on obtient une combinaison complexe du mercure qui n'est pas décomposée par la soude caustique. Nous n'avons pas isolé le corps complexe formé, mais nous avons mesuré le degré de complexité, en employant l'électrode, contenant la solution à examiner, en contact avec du mercure. Dans tous les cas, nous avons fait deux déterminations à une demi heure d'intervalle.

Dans le tableau II.

A. indique la concentration en mol. gr. de l'excès de l'acide allylacétique.

B. la concentration en mol. gr. du corps complexe et
C. le titre de l'acide sulfurique libre.

Tab. II. Acide allylacétique. $t = 25^\circ \text{ C.}$

	A.	B.	C.	$\pi.$	c.	K.
Ib	3/40	1/40	0.525	0.2341 0.2313	10 ÷ 9.77	10 ^{8.99}
IIa	1/10	1/10	0.6	0.2489 0.2495	10 ÷ 9.27	10 ^{8.95}
IIb	1/40	1/40	0.525	0.2487 0.2485	10 ÷ 9.29	10 ^{8.99}
IIc	1/160	1/160	0.506	0.2503 0.2495	10 ÷ 9.24	10 ^{8.94}

On voit par là que la valeur de K est très constante.

Si nous comparons les solutions IIa, IIb et IIc aux solutions correspondantes d'alcool allylique — c'est à dire les essais dans lesquels les concentrations de A, B et C sont égales — on trouve que l'acide allylacétique a pour former des corps complexes un pouvoir plus grand que l'alcool allylique.

III. *Acide crotonique.*

Une combinaison mercurique complexe de l'acide crotonique a été décrite par l'un de nous ¹⁾). Pour déterminer la complexité de ce corps, nous avons examiné un mélange de sulfate mercurique, d'acide sulfurique libre et d'acide crotonique. Le potentiel de la solution sur le mercure n'avait pas des valeurs constantes, au contraire il s'est trouvé que la concentration des ions mercuriques pouvait être mesurée

¹⁾ BIHLMANN, B. 35, 2574 (1902).

selon la seconde méthode nommée ci-dessus, la solution étant en contact avec du sulfate mercureux solide. Dans l'espace de 24 heures nous avons mesuré quatre fois chaque mélange.

Dans le tableau III.

A. indique la concentration en mol. gr. de l'excès de l'acide crotonique,

B. la concentration en mol. gr. du corps complexe,

C. le titre de l'acide sulfureux libre et

π' le potentiel de l'élément:

Pt | Hg_2SO_4 (solide), solution complexe | nitrate |

0.1 n KCl, Hg Cl (solide) | Hg | Pt.

Tab. III. Acide crotonique. $t = 25^\circ C.$

	A.	B.	C.	π^1	π_1	e.	K.
Ia	3/10	1/10	0.6	0.3921 0.3911 0.3915 0.3921	0.6964	$10 \div 5.54$	$10^{4.76}$
IIa	1/10	1/10	0.6	0.4171 0.4173 0.4181 0.4183	0.7094	$10 \div 5.10$	$10^{4.80}$
IIb	1/40	1/40	0.525	0.4204 0.4205 0.4193 0.4205	0.7122	$10 \div 5.00$	$10^{4.70}$
IIc	1/160	1/160	0.500	0.4189 0.4187 0.4177 0.4185	0.7120	$10 \div 5.01$	$10^{4.71}$

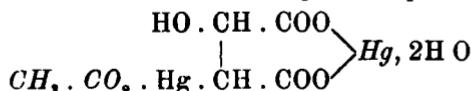
Dans les calculs nous avons compté la concentration des ions sulfatiques dans les essais Ia et IIa à 0.7 n, alors π_3 se calcule de 0.664 volts; dans IIb nous avons évalué la concentration des ions sulfatiques à 0.55 n; π_3 devient

alors 0.6672 volts. Dans IIc nous avons enfin calculé la concentration des ions sulfatiques à 0.5 n et pour π_3 , nous avons employé la valeur trouvée 0.6684 volts.

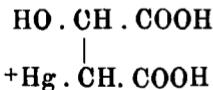
Si nous comparons les valeurs trouvées pour les concentrations des ions mercuriques dans des solutions correspondantes de l'acide allylacétique et l'acide crotonique, nous trouvons que le premier a pour former des corps complexes le pouvoir le plus grand. La concentration des ions mercuriques dans les solutions contenant de l'acide crotonique est environ dix mille fois plus grande que dans les solutions de l'acide allylacétique. En effet la présence du groupe carboxyle diminue le pouvoir de former des corps complexes mais si la distance entre la double liaison et le groupe carboxyle s'agrandit, cet effet s'affaiblit.

IV. *Acide maléique.*

Une combinaison mercurique complexe de l'acide maléique a été décrite par l'un de nous¹⁾. Elle a été formée par l'action de l'acétate mercurique sur de l'acide maléique et a été isolée comme sel mercurique très peu soluble.



D'après la formule on voit que le corps est un acétate et contient un atome de mercure n'appartenant pas au groupe complexe de la molécule. Dans la formule cela est indiqué en caractères italiques. En faisant agir une solution de sulfate mercurique contenant de l'acide sulfurique libre, sur l'acide maléique, on n'obtient aucun précipité, mais la solution contient un corps complexe dont le mercure n'est pas précipité par les alcalis. En analogie avec les autres solutions et avec la formule du corps complexe susnommé, on doit supposer que la solution contient l'ion



¹⁾ BILMANN, B. 35, 2576 (1902).

Cet ion est si peu complexe que la concentration des ions mercuriques a dû être mesurée sur du sulfate mercurieux solide. Dans le tableau IV les désignations correspondent à celles du tableau III.

Les mesures sont faites dans le courant de 24 heures.

Tab. IV. Acide maléique. $t = 25^\circ C.$

	A.	B	C.	π^1	π_1	c.	K.
Ic	3/160	1/160	0.506	0.4351			
				0.4317	0.7194	$10 \div 4.76$	$10^{3.97}$
				0.4380			
IIc	1/160	1/160	0.506	0.4901			
				0.4908	0.7479	$10 \div 3.79$	$10^{3.49}$
IId	1/640	1/640	0.500	0.4902			
				0.4603			
				0.4597	0.7329	$10 \div 4.30$	$10^{4.00}$
				0.4613			

La concentration des ions sulfatiques dans ces essais étant environ 0.5 normale, nous avons employé la valeur trouvée pour π_3 0.6684 volts (pag. 292).

En comparant l'acide crotonique à l'acide maléique, on voit que la complexité n'est pas aussi complète pour l'acide maléique que pour l'acide crotonique; ce qui est dû sans doute au deuxième groupe carboxyle. Quoique la concentration des ions mercuriques dans ces essais soit assez grande, on peut cependant, comme nous allons le voir, la négliger dans les calculs. Si nous faisions entrer en ligne de compte la concentration des ions mercuriques, nous aurions dans IIc: $A = 1/160 + 10 \div 3.79$ et $B = 1/160 \div 10 \div 3.79$ et dans IId $A = 1/640 + 10 \div 4.30$ et $B = 1/640 \div 10 \div 4.30$, K serait alors dans IIc $10^{3.47}$ au lieu de $10^{3.49}$ et dans IId $K = 10^{3.97}$ au lieu de $10^{4.00}$. Mais ces corrections sont sans importance en comparaison de l'exactitude obtenue dans les expériences.

V. Influence de la concentration des ions hydrogène.

L'équation donnée à la page 290 indique que la concentration des ions hydrogène doit influer sur l'équilibre de telle manière que la concentration des ions mercuriques augmente, lorsque la concentration des ions hydrogène grandit. Ceci n'a pu être vérifié cependant, parce que la concentration des ions hydrogène n'a pas été assez variée dans les essais décrits ci-dessus. Voilà pourquoi nous avons fait une série spéciale d'essais avec de l'acide crotonique où les concentrations de l'excès d'acide crotonique (a), de la combinaison complexe de mercure et de $\text{SO}_4^-(D)$ étaient constantes, tandis que la concentration des ions hydrogène était très variée. A cause de la solubilité des corps employés, nous avons préparé les solutions comme suit:

D'abord nous avons préparé une solution (S) qui contenait 0.1 mol. gr. du corps complexe de mercure, 0.1 mol. gr. d'acide crotonique en excès, l'acide sulfurique libre étant de 1.0 n et 1.1 n quant au SO_4^- total. Puis cette solution a été mélangée avec de l'eau et avec de la soude caustique 1.0 normale, et c'est ainsi que nous avons obtenu les mélanges suivants:

I	50 c.c. de la solution S + 50 c.c. de l'eau	
II	50 " " " " + 5 " " " + 45 c.c. 1.0 n NaOH.	
III	50 " " " " + 0.5 " " " + 49.5 " " "	

Les concentrations en mol. gr. de l'excès de l'acide crotonique et du corps complexe étaient alors de 0.05. Les concentrations des ions hydrogène de ces solutions n'ont pu être mesurées par la méthode électrométrique et la solution I n'a pu être mesurée de manière colorimétrique, à cause de la grandeur de sa concentration en ions hydrogène. La constante de dissociation du sulfate du corps complexe n'étant pas connue, nous n'avons pas calculé la concentration des ions hydrogène de cette solution et nous n'avons donc indiqué que la valeur de c, non pas celle de K. Par

examen colorimétrique nous avons trouvé que la concentration des ions hydrogène dans la solution II était de $10 \div 3.6$ et dans III de $10 \div 5.5$.

Au cours de l'examen nous avons trouvé que la concentration des ions mercuriques était si grande qu'il a fallu mesurer la solution I sur du sulfate mercureux solide, π^1 a alors la même signification que dans les essais avec l'acide crotonique. Les solutions ne contenant que peu d'ions hydrogène étaient cependant si complexes qu'elles ont dû être mesurées sur le mercure. π a alors la même signification que dans les tableaux I et II. Les mesures de chaque solution étaient faites en 24 heures et comme d'habitude à la température de $25^\circ C$.

Tab. V.

	[H ⁺]	π^1	c.	K.
I		0.4119	$10 \div 5.14$	
		0.4115		
		0.4105		
		0.4099		
II	$10 \div 3.6$	π		
		0.2499	$10 \div 9.27$	$10^{6.7}$
		0.2497		
		0.2490		
III	$10 \div 5.5$	0.2487		
		0.1756	$10 \div 11.8$	$10^{6.8}$
		0.1745		
		0.1731		
		0.1725		

Les valeurs c constatent l'influence supposée des ions hydrogène sur l'équilibre.

B. Les affinités des réactions.

Les réactions examinées donnent toutes des corps si complexes que la quantité de mercure qui reste à l'état d'ion est extrêmement petite. Cependant les essais IIc dans les tableaux I—IV, faits avec des concentrations égales, nous montrent que les complexités diffèrent relativement beaucoup. Les valeurs de c et de K étaient:

Acide allylacétique	c = 10 ÷ 9.29	K = 108.94
Alcool allylique	10 ÷ 8.40	108.10
Acide crotonique	10 ÷ 5.01	104.71
Acide maléique	10 ÷ 8.79	108.47

Par les valeurs de K on peut, comme on sait, calculer les affinités (A) des réactions, suivant la formule

$$A = R \cdot T \cdot \ln K.$$

Nous avons ainsi calculé les affinités pour toutes les valeurs de K; elles sont:

Tab. VI. Affinités.

		A.	Moyenne.
Acide allylacétique	Ib	12244	12493
	Ic	12612	
	IIa	12190	
	IIb	12244	
	IIc	12176	
Alcool allylique	Ia	11400	11184
	IIa	11250	
	IIb	11086	
	IIc	11032	
	IId	11154	
Acide crotonique	Ia	6483	6459
	IIa	6537	
	IIb	6401	
	IIc	6415	
Acide maléique	Ic	5407	5180
	IIc	4726	
	IId	5407	

Ci-dessus les affinités sont indiquées en calories-grammes. On voit que l'affinité de l'acide allylacétique et de l'alcool allylique est environ deux fois plus grande que celle de l'acide maléique et de l'acide crotonique.

Novembre 1916.

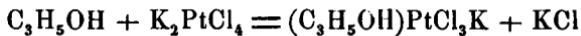
*Laboratoire chimique de l'Université de
Copenhague.*

(*Reçu le 30 Novembre 1916*).

**Sur quelques combinaisons complexes du platine
et du mercure**

PAR M. EINAR BIILMANN et *M^{lle}* AGNES HOFF.

Dans des communications précédentes, BIILMANN¹⁾ et BIILMANN et A. C. ANDERSEN²⁾ ont décrit quelques combinaisons complexes du platine, qui se forment en faisant réagir l'alcool allylique avec le platochlorure de potassium, suivant l'équation



et de même avec le platobromure de potassium. Dans les mémoires déjà cités, nous avons montré la relation de ces combinaisons à la combinaison de platine et d'éthylène, décrite par M. ZEISE.

Nous n'avons pu former des combinaisons complexes analogues en employant l'acide acrylique ou l'acide crotone, ces acides ayant la liaison double entre l'atome de carbone α et l'atome β . Au contraire en faisant agir, sur le platochlorure de potassium, des acides non saturés dont la liaison double est placée à une distance plus grande du groupe carboxyle, des combinaisons complexes se forment. Ainsi l'acide vinylacétique réagit avec le platochlorure de potassium comme l'alcool allylique, sauf que la vitesse de la réaction est plus grande dans le dernier cas. Il se

¹⁾ B. 33, 2198 (1900).

²⁾ B. 36, 1568 (1903).

forme par la réaction une solution jaune, et, par l'addition de chlorure de platodiamine à cette solution, il ne se précipite pas de sel vert de MAGNUS, mais un corps cristallin jaune paille. Nous n'avons pas eu assez d'acide vinyl-acétique pour obtenir la combinaison complexe à l'état pur. Mais en employant l'acide allylacétique et l'acide allylmalonique, leur liaison double étant en position $\gamma-\delta$, nous avons préparé des corps complexes purs.

Combinaison complexe de l'acide allylacétique.

0.01 mol de platochlorure de potassium (4.2 g) fut dissous dans 25 c.c. d'eau chaude et, après réfrigération à la température ordinaire, 20 gouttes d'acide allylacétique furent ajoutées. Après quatre jours la solution était encore rouge et elle commençait à se troubler, ce qui est probablement causé par la précipitation d'une petite quantité de platine. Alors 10 gouttes d'acide allylacétique de plus furent ajoutées, et, après encore trois jours, la solution fut filtrée pour éliminer un précipité faible. A la liqueur filtrée une solution chaude de 1.2 g. de chlorure de platodiamine dans 5 c.c. d'eau fut ajoutée. Alors un précipité jaune microcristallin se déposa rapidement. Après deux heures, il fut séparé par filtration à la trompe et lavé avec 6×5 c.c. d'eau froide et finalement avec de l'alcool méthylique.

Le rendement du corps séché à l'air était de 4.2 g. Quoique la substance paraisse être pure en l'examinant sous le microscope, elle ne l'est pas. Elle a été purifiée par cristallisation dans l'eau, mais le rendement est très diminué par cette opération. 3 g. du produit brut furent épuisés sur un filtre avec 50 cc. d'eau chaude. Le résidu sur le filtre contenait du sel de MAGNUS, et, dans la liqueur filtrée refroidie, le sel de platodiamine avec la combinaison complexe de l'acide allylacétique et de platine se précipitait en beaux cristaux jaunes. Le précipité a été essoré et lavé avec un peu d'eau froide et d'alcool méthylique. Pour l'ana-

lyse la substance fut séchée dans le vide sur du pentoxyde de phosphore.

0.1996 gr. de la subst.: 0.1092 g Pt

0.2629 gr. de la subst.: 0.1091 g CO₂

0.2016 gr. de la subst.: 9.6 cc. N₂ de 18° C et 751 mm. Hg.

0.3014 gr. furent décomposés par combustion avec de la chaux.

Le chlore fut déterminé d'après Volhard et équivaleait à 16.42 c.c. 0.1028 n AgNO₃.

Trouvé: C 11.32; N 5.41; Cl 19.86; Pt 54.71.

Calculé pour C₁₀H₂₈O₄N₄Cl₆Pt₂: C 11.26; N 5.26; Cl 19.97; Pt 54.86.

On voit par là que le corps correspond à la formule



La présence du groupe platodiamine peut être constatée par addition de platochlorure de potassium, qui précipite du sel de MAGNUS. Si l'on fait bouillir la solution aqueuse de la combinaison, elle se décompose peu à peu.

*Combinaison complexe de l'acide allylmalonique
et du platine.*

0.01 mol (4.2 gr.) de platochlorure de potassium fut dissous dans 25 c.c. d'eau chaude. A la liqueur refroidie 2 gr. d'acide allylmalonique furent ajoutés, qui se dissolvent rapidement en agitant. Après deux jours, la liqueur trouble fut filtrée et une solution de 1.8 gr. de chlorure de platodiamine dans 5 c.c. d'eau chaude fut ajoutée. Il se déposa un corps jaune qui augmenta considérablement par le temps. Après deux jours le mélange fut refroidi par de la glace; le précipité cristallin fut essoré à la trompe et lavé avec 20 c.c. d'eau froide et finalement avec de l'alcool. Rendement 3.8 gr.

Le corps, qui sera nommé I, n'était pas tout à fait pur; il contenait une trace de potassium qui a influé sur le dosage du platine aussi bien que sur celui du carbone. La substance fut purifiée par cristallisation dans l'eau. 3.0 gr. du sel furent épuisés avec 10 c.c. d'eau chaude, et la

liqueur fut filtrée à chaud; en se refroidissant, elle formait une masse cristalline. Après qu'elle eût été refroidie pendant une demi-heure avec de la glace, le précipité fut essoré et lavé avec 10 c.c. d'eau froide et finalement avec de l'alcool méthylique. Rendement 1.7 gr. Ce corps sera nommé II; et III indique une troisième substance également recristallisée.

Le corps IV fut obtenu comme suit:

A une solution refroidie de 4.2 gr. de platochlorure de potassium dans 25 c.c. d'eau chaude, 2 gr. d'acide allyl-malonique furent ajoutés. Après 4 jours, une solution de 2.4 gr. de chlorure de platodiamine dans 5 c.c. d'eau chaude fut ajoutée. Par refroidissement avec de la glace un corps s'est précipité, qui a été essoré après deux heures et lavé avec 20 c.c. d'eau froide et avec de l'alcool méthylique. Rendement de 2.6 gr. seulement. La substance fut analysée sans être recristallisée.

Pour l'analyse, les substances ont été séchées à l'aide d'acide sulfurique dans le vide.

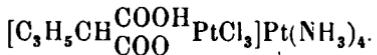
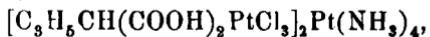
I. 0.3288 gr. de la subst.:	0.1438 gr. CO ₂ et 0.0684 gr. H ₂ O.
0.2212 gr. , , , :	0.1172 gr. Pt.
II. 0.2806 gr. , , , :	0.1212 gr. CO ₂ et 0.0595 gr. H ₂ O.
0.2161 gr. , , , :	équivalait à 10.26 c.c. 0.1028 n. AgNO ₃ .
0.1988 gr. , , , :	0.1041 gr. Pt.
III. 0.2900 gr. , , , :	0.1228 gr. CO ₂ et 0.0671 gr. H ₂ O.
0.1989 gr. , , , :	0.1023 gr. Pt.
IV. 0.3474 gr. , , , :	0.1487 gr. CO ₂ et 0.0757 gr. H ₂ O.
0.3389 gr. , , , :	18.0 c.c. N à 18° C et 763 mm. Hg.
0.3054 gr. , , , :	équivalait à 14.67 c.c. 0.0985 n AgNO ₃ .
0.1866 gr. , , , :	0.0979 gr. Pt.

Trouvé: I, C 11.93; H 2.83; Pt 52.98; II, C 11.78; H 2.37; Cl 17.31; Pt 52.36; III, C 11.55; H 2.30; Pt 52.76; IV C 11.68; H 2.43; N 6.22; Cl 16.78 Pt 52.46.

Calculé pour: C₁₈H₄₇O₁₂N₈Cl₉Pt₆ C 11.61; H 2.55; N 6.02; Cl 17.15; Pt 52.35.

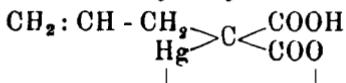
La conformité entre les compositions trouvées des différentes substances nous apprend que nous n'avons pas affaire à des mélanges, mais à un corps chimique de la composi-

tion trouvée par les analyses. Comme formule possible nous proposons:



Le fait, que justement cette combinaison compliquée se précipite, doit être causé par des différences de solubilité. Ce corps nouveau chauffé avec de l'eau ou avec de l'acide chlorhydrique se conduit comme la combinaison de l'acide allylacétique.

L'anhydride de l'acide hydroxymercuriallylmaléique.



A une solution de 12.8 g (0.04 mol) d'acétate mercurique dans un mélange de 200 cc. d'eau et 8 gouttes d'acide acétique concentré nous avons ajouté à froid une solution de 5.8 g. (0.04 mol) d'acide allylmalonique dans 150 cc. d'eau. Il se formait tout de suite un précipité blanc microcristallin, qui fut essoré après 12 heures et lavé successivement avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther, puis séché dans l'air. Pour l'analyse, la substance fut séchée à l'aide de pentoxyde de phosphore dans le vide.

0.2273 gr. ont donné 0.1529 gr. HgS.

0.3587 gr. , , 0.2780 gr. CO₂ et 0.0470 gr. H₂O.

Trouvé: C 21.14; H 1.47; Hg 57.96.

Calculé pour C₆H₆O₄Hg: C 21.05; H 1.77; Hg 58.47.

Le corps nouveau est très peu soluble dans l'eau tant froide que chaude. La solution aqueuse a une réaction acide et le corps se dissout facilement dans une solution de soude caustique, d'ammoniaque ou de carbonate de sodium.

Si l'on emploie une quantité double du sel mercurique, on obtient des précipités dont la composition dépend des circonstances. Toutefois nous n'avons pas obtenu une combinaison dans laquelle l'acide allylmalonique ait réagi tant

comme dérivé de l'acide malonique que par le groupe allyle
La teneur maximale de mercure trouvée était de 67.41 %.

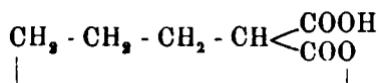
La constitution de l'anhydride de l'acide hydroxymercuriallylmalonique fut établie de la manière suivante. 10 gr. de l'acide furent dissous dans 100 cc. de NaOH 1.0 n. La solution fut saturée avec de l'hydrogène sulfuré; puis 100 c.c. H₂SO₄ 1.0 n furent ajoutés. L'hydrogène sulfuré dissous fut chassé par de l'acide carbonique, la liqueur fut filtrée et le sulfure de mercure fut lavé avec 50 c.c. d'eau. La solution aqueuse fut épuisée par 5 × 100 c.c. d'éther; la solution étherée fut évaporée au bain-marie et le résidu fut séché sur du chlorure de calcium. Rendement 3.96 gr.: 94% de la quantité calculée d'acide allylmalonique. Pour le purifier le corps brut fut dissous dans 50 c.c. d'éther pur; un résidu insoluble fut séparé par filtration et la liqueur filtrée fut évaporée. Le résidu obtenu était d'une couleur jaune pâle, probablement causée par une petite quantité de sulfure. Il fut dissous dans 10 c.c. d'eau, et la liqueur fut filtrée plusieurs fois de suite, jusqu'à ce qu'elle fût complètement claire. Alors l'eau fut évaporée dans le vide sur du chlorure de calcium. Rendement 3.4 gr. Pour l'analyse, la substance fut séchée dans le vide sur du pentoxyde de phosphore.

0.3104 gr. de la subst. ont donné 0.5680 gr. CO₂ et 0.1474 gr. H₂O.

Trouvé: C 49.91; H 5.31.

Calculé pour C₆H₈O₄: C 49.98; H 5.59.

Si l'acide allylmalonique n'avait pas réagi comme dérivé de l'acide malonique ainsi que nous l'avions supposé mais comme dérivé éthylénique, on aurait obtenu, par la décomposition avec l'hydrogène sulfuré et en ajoutant ensuite de l'acide sulfurique, une lactone de la formule



qui a exactement la même composition que l'acide allylmalonique. Pour identifier l'acide obtenu, on a déterminé

le point de fusion qui était de 98°—102°. A 137° le corps commença à se décomposer. L'acide allylmalonique (de Kahlbaum) employé fondait à 96°—102° et sa décomposition a commencé à 137°.

Ensuite l'acide obtenu par la décomposition du corps mercurique fut purifié par cristallisation dans du benzène; il avait alors le point de fusion 103°.2 tandis que le produit de Kahlbaum traité de la même manière avait le point de fusion 103°, ce qui était aussi le point de fusion d'un mélange des deux. Nous voyons par là que le corps est véritablement l'acide allylmalonique et qu'il faut attribuer la formule indiquée à la combinaison complexe du mercure.

*Laboratoire chimique de l'Université
de Copenhague.*

(Reçu le 30 Novembre 1916).

Quoique d'ordinaire ce Recueil ne comprend que des travaux, faits dans les Pays-Bas ou dans la Belgique, dans les circonstances actuelles cependant, nous avons cru devoir insérer ces mémoires, présentés à la Rédaction, et agir ainsi dans l'intérêt de nos lecteurs et des auteurs.

La Rédaction.

**Sur la formation et la décomposition de quelques composés
halogénés organiques,**

PAR M. EINAR BIULMANN.

I.

Action de l'eau de brome sur les dérivés de l'éthylène.

Dans un mémoire classique, VAN 'T HOFF¹⁾ a indiqué pour la recherche de l'ordre de réaction des processus chimiques, une méthode simple consistant dans la détermination de leurs vitesses initiales dans des solutions de concentration très variée; méthode, dont la valeur est toujours reconnue et dont je me servirai dans mes recherches présentes.

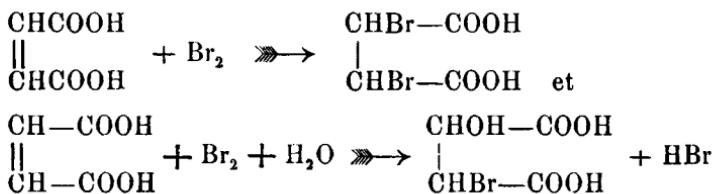
Comme exemple expérimental de cette méthode, VAN 'T HOFF cite la réaction entre l'acide fumarique et l'eau de brome, et il admet qu'il se forme de l'acide dibromsuccinique. D'après les faits notés dans la littérature de chimie organique, la réaction entre un dérivé de l'éthylène et l'eau de brome ne s'accomplit pas nécessairement de cette manière. Non seulement on sait que, dans l'action du brome sur les solutions aqueuses des sels alcalins d'acides non saturés, ce n'est pas le brome, mais l'acide hypobromeux qui s'additionne; moi-même²⁾ j'ai démontré, il y a plu-

¹⁾ D'après des mesures de REICHER, dans VAN 'T HOFF et COHEN.
Etudes de dynamique chimique 109 (1896?).

²⁾ Jouin. pr. Chem. [2] 61, 217, (1900).

sieurs années, qu'en l'absence de tels sels alcalins une réaction analogue peut se produire, puisqu'il résulte une addition par l'action de l'eau de brome sur l'alcool allylique. Et dans les dernières années, deux recherches cinétiques l'une dûe à A. PIUTTI et G. CALCAGNI¹⁾ l'autre à BRUNER et KRÓLIKOWSKI²⁾ ont paru desquelles il résulte que l'action de l'eau de brome sur quelques acides non saturés est une réaction bimoléculaire; des recherches de BRUNER et KRÓLIKOWSKI il suit encore qu'il se forme de l'acide bromhydrique, comme VAN 'T HOFF l'avait déjà observé, ce qu'ils expliquent par une action secondaire hydrolytique.

Cette explication me semble insuffisante, car les acides bibromés 1.2 sont si stables en solution aqueuse, que p. e. l'acide dibromsuccinique ordinaire, pour sa purification, peut être recristallisé dans l'eau. C'est pourquoi j'ai examiné l'action de l'eau de brome sur une série d'acides non saturés, de manière que la quantité consommée de brome et, immédiatement après, la quantité formée d'acide bromhydrique, fussent dosées par voie titrimétrique. Il se trouva alors que le brome principalement dans tous les cas est additionné sous forme d'acide hypobromeux même dans certains cas totalement ou presque totalement. Les équations suivantes, servant d'exemples des réactions,

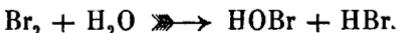


font voir que la quantité produite d'acide bromhydrique est tout simplement équivalente à celle de l'acide hypo-

¹⁾ Gaz. chim. ital. **40**, I, 577, (1910).

²⁾ Bullet. international de l'Acad. des sciences de Cracovie. Cl des sciences math. Série A 192, 1910.

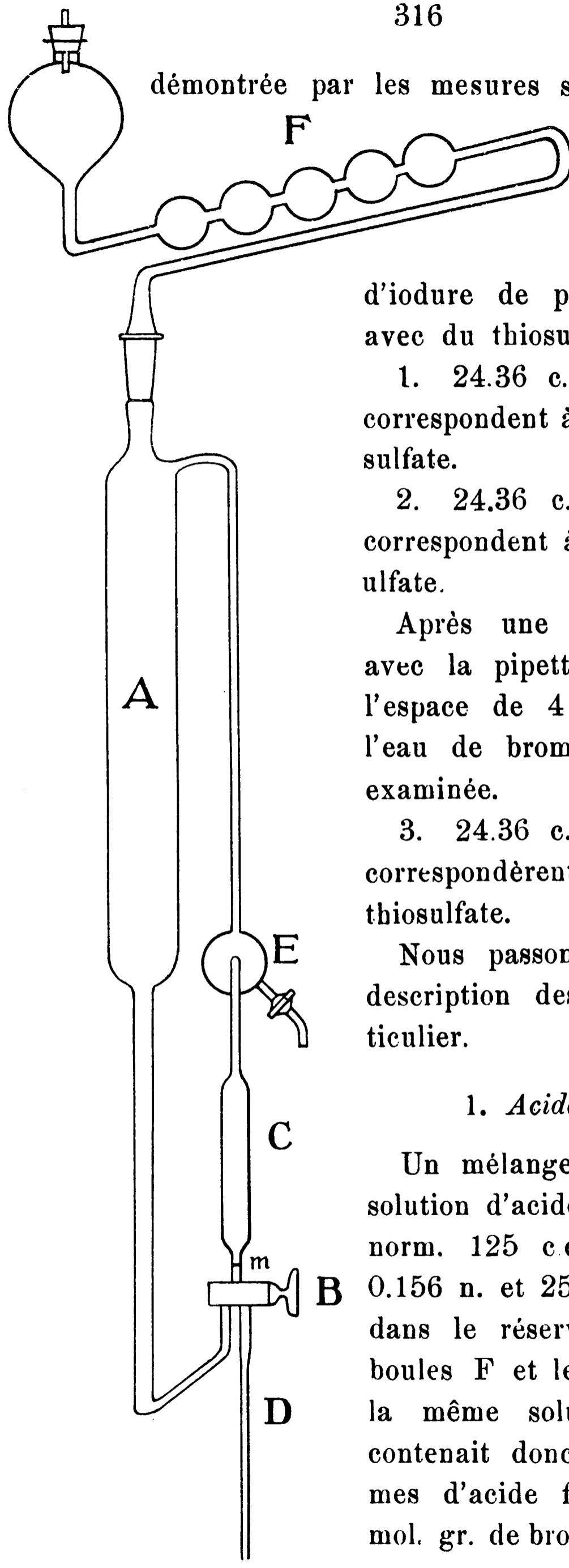
bromeux additionné, tandis que l'acide hypobromeux provient du processus hydrolytique:



Avec l'acide fumrique j'ai exécuté une série de mesures et j'ai trouvé que l'acide bromhydrique formé correspond pas à pas à la quantité disparue de brome; que, par conséquent, dans ce cas-ci la réaction se passe complètement comme une addition d'acide hypobromeux. Dans les autres cas examinés, je n'ai effectué qu'une seule détermination du brome consommé et de l'acide bromhydrique formé, parce que les processus dans la plupart des cas marchent si rapidement qu'un examen de la marche de la réaction pas à pas est exclu.

Avant de communiquer les résultats des mesures, je voudrais décrire une pipette qui m'a servi utilement pendant mon travail et qui pourrait être utilisée aussi pour d'autres mesures avec des solutions de substances très volatiles. J'ai trouvé que le prélèvement des solutions de brome au moyen d'une pipette ordinaire ne fournit pas de valeurs exactes, puisque les solutions abandonnent peu à peu du brome dans l'espace toujours agrandissant, au-dessus du liquide du flacon de provision.

La pipette a un réservoir A de 400 c.c. environ lequel contient la solution de brome. Par le robinet B deux fois percé on introduit un peu de la solution dans C, puis on remplit, en tournant le robinet, le tube D; finalement la pipette est remplie en entier jusqu'à débordement et la mesure se fait en la vidant jusqu'à la marque m. La mesure, ainsi qu'on le comprendra aisément, est d'une exactitude extrême. Pendant qu'on remplit la pipette, l'air ne peut s'y introduire, puisque E et A communiquent entre eux; quand on la vide, l'air entre par le tube à boules F contenant la même solution que A et, par conséquent, l'air est saturé de brome de la même pression qui règne au-dessus du liquide dans A. La sûreté de la pipette est



démontrée par les mesures suivantes, dans les-
quelles le con-
tenu de la pipet-
te (24.36 c.c.),
après addition
d'iodure de potassium, fut titré
avec du thiosulfate 0.5 normal.

1. 24.36 c.c. d'eau de brome
correspondent à 24.30 c.c. de thio-
sulfate.

2. 24.36 c.c. d'eau de brome
correspondent à 24.25 c.c. de thio-
ulfate.

Après une série de mesures
avec la pipette, exécutées dans
l'espace de 4 heures et demie,
l'eau de brome fut de nouveau
examinée.

3. 24.36 c.c. d'eau de brome
correspondèrent à 24.30 c.c. de
thiosulfate.

Nous passons maintenant à la
description des mesures en par-
ticulier.

1. *Acide fumarique.*

Un mélange de 250 c.c. d'une
solution d'acide fumarique 0.0792
norm. 125 c.c. d'eau de brome
0.156 n. et 25 c.c. d'eau fut versé
dans le réservoir A; le tube à
boules F et le tube D contenant
la même solution. Le mélange
contenait donc 0.025 mol. gram-
mes d'acide fumarique et 0.024
mol. gr. de brome (Br_2) p. litre. Au

moyen de la pipette on introduisit la solution dans des flacons à sceller d'une capacité de 30 c.c. environ soit 24.36 c.c. par flacon; les flacons furent scellés aussi vite que possible et placés dans un thermostat (Temp. = 25°). Après les intervalles de temps indiqués dans la table, un des flacons fut ouvert et on y versa une solution concentrée de 2 gr. d'iodure de potassium; le contenu fut alors titré, d'abord avec du thiosulfate 0.05065 n, puis avec de l'eau de baryte 0.04946 n. (Indicateur, phénolphthaléine). Le premier flacon fut ouvert 18 minutes après avoir été placé dans le thermostat. Les résultats sont consignés dans la table 1; t indique le temps en heures.

Table 1.

t	c.c. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	c.c. $\text{Ba}(\text{OH})_2$	Mol. m.gr. Br_2 consommé	HBr formé
0	16.20	26.70		
1	13.40	28.21	0.071	0.075
2	11.90	28.94	0.109	0.111
3	10.82	29.50	0.137	0.139
4	9.89	29.53	0.160	0.160
23	4.59	32.42	0.294	0.283

On voit que pour chaque mol. Br_2 qui est consommée, une mol. HBr s'est formée et que par conséquent une mol. HOBr a été additionnée. Ce processus semble le seul qui se réalise ici; l'acide bromhydrique ne peut résulter d'une réaction secondaire, parce qu'il est tout de suite présent en quantité calculée.

2. Acides maléique, mésaconique, itaconique, acrylique et crotonique.

Avec ces acides, j'ai examiné la réaction en ajoutant à leurs solutions titrées, au moyen de la pipette, une solution aqueuse de brome titrée. Avec les acides acrylique et crotonique la réaction se passait si vite, qu'il suffisait de verser les solutions des acides dans des ballons ouverts et

d'y ajouter l'eau de brome au moyen de la pipette, tout en laissant la pointe effilée tremper tant soit peu dans la solution d'acide. L'acide itaconique fut traité avec l'eau de brome dans un flacon bouché à l'éméri, mais les acides maléique et mésaconique furent mis dans des flacons à sceller, parce que, avec eux, la réaction se passait moins vite. Après les temps indiqués dans la table 2, on ajouta l'iodure de potassium et on titra avec du thiosulfate et de l'eau de baryte. L'eau employée était toujours exempte d'acide carbonique. Je fais remarquer encore que l'eau de brome, vieille de quelques jours, montra après l'addition de l'iodure de potassium et la décoloration par le thiosulfate, une faible teneur en acide, correspondant à 0.05—0.20 c.c. par pipette. Les résultats ont donc été corrigés. Quoique la table 2 ne donne pas toutes les particularités des expériences, il me semble pourtant qu'elle suffit à nos besoins. Les quantités sont indiquées en mol. milligr. les concentrations en mol. gr. par litre.

Table 2.

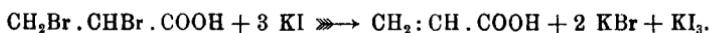
	Maléique	Itaconique		Mésaconique	Acrylique	Crotonique	do + KBr
Quantité d'acide	0.602	1.19	1.19	0.616	2.10	1.24	1.96
Concentration	0.024	0.048	0.048	0.025	0.105	0.050	0.049
Quantité de brome	0.577	0.602	0.602	0.598	0.602	0.516	0.516
Temps	22 heures	10 Min.	1 heure	1.5 heure	aussitôt	aussitôt	aussitôt
Brome restant	0.157	0.0002	0	0.032	0	0	0
Brome consommé	0.420	0.602	0.602	0.560	0.602	0.516	0.516
HBr formé	0.405	0.414	0.410	0.421	0.591	0.522	0.262
Diff.	0.017	0.188	0.192	0.145	0.011	÷ 0.006	0.254

On voit que l'addition de l'acide hypobromeux est toujours la réaction principale. Si toutefois on fait reculer l'hydrolyse du brome par l'addition de bromure de potassium, on peut, même avec l'acide crotonique, atteindre une addition de brome, quoique avec l'eau de brome seul il ne se produise qu'une addition pure d'acide hypobromeux. La quantité nécessaire de bromure de potassium était cependant très grande, à savoir 10 gr. sur 25 c.c. de la solution d'acide.

II.

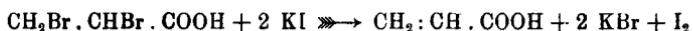
Action de l'iodure de potassium sur l'acide α - β -dibrompropionique.

1. Il est connu que l'acide dibrompropionique est réduit en acide acrylique par l'iodure de potassium, sous formation d'iode libre. Je vais montrer maintenant que cette réaction ne se passe pas entre 1 mol. d'acide dibrompropionique et 2 mol. d'iodure de potassium, mais avec 3 mol. d'iodure, tandis que le triiodure formé est inactif, donc:



D'ailleurs je prouverai que la réaction n'est pas sensiblement réciproque et enfin je montrerai que, au point de vue cinétique, la réaction est bimoléculaire, de sorte qu'elle a lieu principalement entre 1 mol. d'acide dibrompropionique et 1 mol. d'iodure de potassium.

Une série de mesures de la vitesse de réaction dans des solutions de 1 mol. d'acide dibrompropionique et 2 mol. d'iodure de potassium dans l'acide sulfurique me montrèrent, que la réaction est probablement bimoléculaire. Les constantes de vitesse, en se fondant sur l'équation ordinairement usitée:



étaient très peu constantes, quand la réaction était traitée comme bimoléculaire. En calculant sur une réaction trimoléculaire, j'obtins des valeurs très constantes pour une certaine concentration initiale; mais en changeant cette concentration j'obtins des valeurs très différentes.

C'est pourquoi l'ordre de réaction a été déterminé d'après VAN 'T HOFF, en mesurant les vitesses initiales dans des solutions de concentration très variée.

J'ai examiné une solution contenant par litre 0.05 mol. d'acide dibrompropionique et 0.10 mol. d'iodure de potassium dans de l'acide sulfurique 0.1 n. L'iode libéré par la réaction fut titré, chaque fois dans 20 c.c. avec du thio-

sulfate 0.04334 n.; x indique la quantité en c.c. du thiosulfate. Une réaction totale correspondrait à 46.14 c.c. Les mesures furent effectuées à 25°.0; t représente le temps en heures. Le calcul a été fait selon les indications de VAN 'T HOFF.

t	x	C _a	$\frac{\Delta C_a}{\Delta t}$
0	0.00	46.14	
32	2.88	43.26	$\frac{2.88}{32}$
56.9	4.80	41.34	$\frac{4.80}{56.9}$

La mesure à t = 32 fut effectuée avec 50 c.c. et recalculée sur 20 c.c. Une partie de la solution précitée fut diluée jusqu'à cinq fois son volume et mesurée au reste comme la première solution.

t	x	C _b	$\frac{\Delta C_b}{\Delta t}$
0	0.00	9.43	
32	0.12	9.31	$\frac{0.12}{32}$
56.9	0.20	9.23	$\frac{0.20}{56.9}$

Les mesures furent effectuées avec 150 resp. 50 c.c. et recalculées sur 20 c.c.

Le calcul de l'ordre de réaction n a été fait d'après la formule de VAN 'T HOFF, en employant comme lui les valeurs

$$n = \frac{\log \left(\frac{\Delta C_a}{\Delta t} : \frac{\Delta C_b}{\Delta t} \right)}{\log (C_a : C_b)}$$

moyennes des concentrations à 0 et t pour C_a et C_b dans le dénominateur.

On trouve alors pour t = 32 n = 2.00

t = 56.9 n = 2.02

Comme je l'ai déjà dit, les solutions mesurées contenaient 1 mol. d'acide dibrompropionique sur 2 mol. d'iodure de

potassium et, pour le calcul, on a admis que seulement 2 mol. ont réagi, tandis que je démontrerai qu'en effet 3 mol. réagissent. Ceci n'a pas d'importance pour ce calcul. La réaction est donc bimoléculaire.

2. Lorsqu'on fait le calcul d'une réaction cinétique bimoléculaire, se passant stoechiométriquement: 1 mol. d'acide dibromopropionique + 2 mol. d'iodure de potassium les valeurs de la constante de réaction diminuent considérablement; ce fait pourrait avoir pour cause la réciprocité de la réaction, c'est à dire que l'iode libéré agirait sur l'acide acrylique produit. J'ai pour cela mélangé 10 c.c. d'une solution de 0.1 mol. gr. d'acide acrylique p. litre avec 10 c.c. d'une solution 0.1 n. d'iode dans de l'iodure de potassium.

Après un séjour de 41.5 heures à la température ordinaire, le mélange fut titré avec du thiosulfate 0.4919 n.; 17.68 c.c. furent nécessaires, tandis qu'on avait trouvé que les 10 c.c. d'iode dans KI correspondaient à 17.88 c.c. La différence ne pouvait expliquer les changements de valeur des constantes qui avaient été trouvés. Il était cependant possible que le bromure de potassium présent eût eu de l'influence, car l'iode doit en libérer un peu de brome. L'équation de l'équilibre

$$\frac{[J_2] \cdot [HBr]^2}{[Br_2] \cdot [HJ]^2} = 2.5 \cdot 10^{16}.$$

montre, il est vrai, que cette quantité de brome ne peut être que très minime. Néanmoins une expérience a été faite tout comme la précédente, mais en ajoutant 5 gr. de bromure de potassium solide au mélange des solutions d'acide acrylique et d'iode dans KI. Le résultat du titrage fut cependant le même.

La réaction n'est donc pas réciproque à un degré sensible.

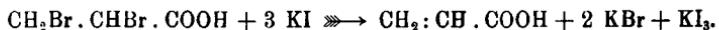
3. L'iode libéré entrave la réaction. On s'en aperçoit en considérant les quantités d'iode — indiquées en c.c. du thiosulfate — formées en des intervalles de temps comparables dans deux solutions, desquelles l'une A contient par litre

0.05 mol. gr. d'acide dibrompropionique et 0.1 mol. gr. d'iodure de potassium, tandis que l'autre B contient en plus 0.025 mol. gr. d'iode (I_2). Le dissolvant était dans les deux cas de l'acide sulfurique 1.0 n; la température 25°.0. Le temps est donné en heures. Chaque fois 20 c.c. furent titrés avec du thiosulfate 0.04334 n.

A.		B.	
t	c.c.	t	c.c.
22.9	2.55	35.7	2.59
78.8	7.15	106.5	6.64

Or comme l'action de l'iode, ainsi que nous l'avons trouvé, ne repose pas sur une réaction avec l'acide acrylique, il est vraisemblable que c'est la formation du triiodure de potassium qui produit la diminution des constantes de vitesse, lorsqu'on fait le calcul en supposant que 1 mol. d'acide dibrompropionique réagisse avec 2 mol. d'iodure de potassium.

4. J'ai essayé ensuite de calculer mes mesures en supposant que le triiodure de potassium est sans action dans le processus, de manière que la réaction soit:



Or comme les expériences ont été exécutées avec des solutions contenant 2 mol. d'iodure de potassium sur 1 mol. d'acide dibrompropionique, dans lesquelles l'iodure de potassium a donc la concentration 2a, du moment que la concentration de l'acide dibrompropionique est posée = a, la constante de réaction se calcule par l'équation $\frac{dx}{dt} = k(a-x)(2a-3x)$

$$\text{et on trouve alors } k = \frac{1}{at} \cdot \ln \frac{a-x}{a-\frac{3}{2}x}$$

Comme dissolvant j'ai toujours employé de l'acide sulfurique et les expériences ont été exécutées en chauffant d'abord l'acide sulfurique à la température du thermostat (25°). Les quantités exactement pesées de l'iodure de potassium et de l'acide dibrompropionique y furent alors rapidement dissoutes, puis on dilua avec de l'acide sul-

rique jusqu'à la concentration voulue; finalement on plaça la solution dans le thermostat. Les mesures ont été faites sur 20 c.c. de la solution en titrant avec du thiosulfate 0.05 n. après addition d'iodure de potassium et d'amidon. Le titrage est très exact, car la réapparition de la coloration bleue est très lente.

Dans les tables suivantes, on a mis pour $t = 0$ le moment où les substances étaient entrées en dissolution. Les autres données pour t indiquent le moment où le titrage est terminé. Comme t est mesuré en heures et qu'on travaille donc avec de grands intervalles de temps, cette manière d'opérer est très exacte. x représente les quantités de thiosulfate employées pour le titrage de l'iode; a les quantités qui auraient été employées, si la quantité totale de l'acide dibrompropionique présent dans 20 c.c. avait été réduite en acide acrylique. Comme j'ai opéré avec des solutions de thiosulfate de différente valeur, les constantes directement calculées des c.c. n'ont pas été indiquées. Pour rendre possible la comparaison désirée, K est calculé, de manière que la vitesse pour 1 mol. gr. p litre soit indiquée par heure.

Table 2.

0.1 mol. gr. Acide dibrompropionique, 0.2 mol. gr. KJ,
Dissolvant H_2SO_4 1.0 n.

t	x	k
23.9	8.90	0.0230
44.0	14.75	227
54.2	17.23	226
101.4	26.85	227
150.2	33.75	226
$a = 92.28$		

On voit qu'en calculant de cette manière, la valeur de k est très constante. Mais si l'on ne tient pas compte du fait que l'iodure de potassium ne réagit pas, les valeurs de cette série diminuent de 15 % environ.

Table 3.

0.05 mol. gr. Acide dibrompropionique, 0.1 mol. gr. KJ,
Dissolvant H_2SO_4 , 1.0 n.

t	x	k
48.7	4.83	0.0248
78.8	7.15	244
122.6	9.85	238
147.6	11.30	234
167.8	12.10	233
177.8	12.60	234
225.3	14.40	228
273.9	16.03	226
$a = 46.14$		

Ici la constance de k est très bonne, sa valeur est un peu plus élevée que dans la table 2. Une comparaison avec les valeurs des autres mesures montre que très probablement la cause en est à la plus grande quantité d'acide sulfurique par rapport à la quantité d'iodure de potassium.

Table 4.

0.05 mol. gr. Acide dibrompropionique 0.1 mol. gr. KJ.
Dissolvant H_2SO_4 , 0.5 n.

t	i	x	k
102.7		8.50	0.0233
150.4		10.66	216
220.3		13.50	211
$a = 46.14$			

On voit que la valeur de k diminue ici un peu, probablement parce que, dans la solution moins acide, une plus forte décomposition de l'acide dibrompropionique a lieu. J'y reviendrai.

Après avoir trouvé que la bonne constance de k est obtenue en calculant avec 3 KI, j'ai institué deux séries de mesures, dans lesquelles la concentration initiale de KI était trois fois celle de l'acide dibrompropionique. Avec

l'équation à employer alors $\frac{dx}{dt} = k(a-x)(3a-3x)$ on trouve $k = \frac{1}{3t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$.

Dans les tables suivantes t, a, x et k ont la même signification que dans les précédentes.

Table 5.

0.1 mol. gr. Acide dibrompropionique, 0.3 mol. gr. KJ,
Dissolvant H_2SO_4 1.0 n.

t	x	k
24.5	12.55	0.0221
51.3	20.40	217
76.5	27.51	222
104.8	33.45	222
140.2	39.12	220
222.2	48.20	218
$a = 81.32$		

Ces valeurs très constantes de k sont le mieux à comparer avec celles de la table 2. On voit que la différence est très faible. Le rapport entre KI et H_2SO_4 semble cette fois encore causer la différence.

Enfin j'ai à citer une série de mesures, dans lesquelles la concentration de l'acide sulfurique est beaucoup plus faible que dans les expériences précédentes.

Table 6.

0.05 mol. gr. Acide dibrompropionique, 0.15 mol. gr. KJ,
Dissolvant H_2SO_4 0.1 n.

t	x	k
28.3	3.25	0.0205
40.3	4.38	200
63.6	6.50	199
85.5	8.23	198
109.5	9.78	193
144.9	12.00	193
180.9	13.90	192
253.2	16.82	186
353.4	19.90	181
616.4	24.70	167
$a = 40.66$		

Le fait que déjà les valeurs initiales de k sont moins élevées que dans les expériences précédentes, semble provenir de ce que la quantité d'acide sulfurique, par rapport à celle de l'iодure de potassium, est plus faible ici que dans les autres mesures. J'attribue à l'hydrolyse de l'acide dibrompropionique la forte diminution de k pendant la durée très longue des expériences.

Finalement je citerai une preuve en effet synthétique de la justesse de la considération totale de la réaction, par le calcul selon mes suppositions, des mesures citées ci-dessus au paragraphe 3, avec une solution contenant de l'acide dibrompropionique, de l'iодure de potassium et de l'iode libre. Cette solution contenait par litre 0.05 mol. gr. d'acide dibrompropionique, 0.1 mol. gr. d'iодure de potassium et 0.025 mol. gr. I_2 . Quand cet iode se combine avec 0.025 mol. gr. KI sous formation de KI_3 , et que ce dernier corps est inactif dans la réaction, il faudra calculer seulement avec 0.075 mol. gr. de KI actif. Mettons la concentration de l'acide dibrompropionique en mol. gr. égal à a ; celle de l'iодure de potassium est alors 1.5 a , et k est calculé par l'équation $\frac{dx}{dt} = k(a-x)(1.5a-3x)$

on trouve alors $k = \frac{2}{3at} \ln \frac{a-x}{a-2x}$.

De cette manière les valeurs de k ont été calculées dans la table 7.

Table 7.

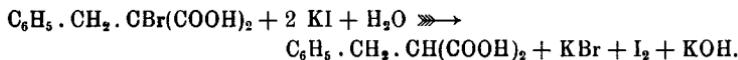
0.05 mol. gr. Acide dibrompropionique, 0.075 mol. gr. KJ,
0.025 mol. gr. KJ_3 .
Dissolvant H_2SO_4 , 1.0 n.

t	x	k
35.7	2.59	0.0229
106.5	6.64	231
	$a = 46.14$	

On voit que ces valeurs concordent assez bien avec les autres valeurs de k et on a par là une confirmation importante de la supposition.

Les relations cinétique et stoechiométrique de la réaction étant ainsi éclairées, il reste à discuter le mécanisme du processus.

Nous examinerons d'abord, si la réaction est produite par l'ion iodé ou par les molécules non dissociées (HI et KI). Puisque les valeurs de k, obtenues en mesurant avec des solutions dans l'acide sulfurique 1 n, ne diffèrent pas beaucoup des valeurs qu'ont données des mesures dans l'acide sulfurique 0.1 n, nous concluons que ce ne peut être l'acide iodhydrique non dissocié; car sa quantité est beaucoup plus grande dans le premier que dans le dernier cas. Nous calculons ensuite en supposant que ce sont les ions iodé, qui réagissent. Cependant il ne nous est pas permis de déduire de ce qui est connu, de quelle manière les ions iodé réagiront avec l'acide dibrompropionique. Rappelons cependant que l'action des ions iodé sur les acides monohalogénés se passe aussi sous libération d'iodé. Pour autant que je sache peu d'exact en est connu. Si l'on ajoute p. e. de l'iodure de potassium à une solution aqueuse d'acide β -chlorpropionique ou α -brompropionique, la solution se colore en brun, surtout lorsqu'on la chauffe; et l'acide β réagit même plus rapidement que l'acide α . Il faut admettre ici, que l'acide halogéné est réduit en acide propionique. L'acide brombenzylmalonique est aussi réduit en solution aqueuse par l'iodure de potassium. En déterminant à la fois la quantité d'iodé et le changement de l'acidité, j'ai trouvé que cette réaction se passe selon l'équation



Les particularités de cette expérience seront communiquées plus tard avec d'autres encore dans un mémoire suivant.

Il semble opportun d'admettre pour l'acide dibrompro-

pionique que dans le processus bimoléculaire, il se forme principalement un acide iodbrompropionique, qui n'est pas réduit, mais qui se scinde spontanément en bromure d'iode et acide acrylique.

Je mentionnerai encore avoir trouvé, par des mesures de vitesse initiale, que la réaction entre l'iodure de potassium et l'acide dibromsuccinique ordinaire (forme méso) est aussi bimoléculaire. Ce qui explique le fait connu de la formation d'acide fumarique. Avec une réaction trimoléculaire, il faudrait admettre que les deux atomes d'halogène seraient enlevés à la fois et alors l'acide maléique serait le seul résultat naturel. Mais, s'il se forme d'abord un acide bromiodsuccinique, il n'est pas de rigueur qu'il corresponde à l'acide mésodibromsuccinique. Au contraire, une migration de WALDEN, avec le mécanisme imaginé par WERNER¹⁾ pourrait se produire et même, selon les considérations que j'ai communiquées il y a quelques années, c'est ce qui est le plus probable. Et la scission spontanée qui suit aussitôt donnera, à côté du bromure d'iode, l'acide fumarique comme produit à prévoir²⁾.

Mes recherches sur la cinétique des réactions entre l'iodure de potassium et les composés organiques halogénés seront poursuivies.

*Laboratoire chimique de l'Université
de Copenhague.*

(*Reçu le 29 Janvier 1917.*)

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 881. (1911).

²⁾ Ann. de Liebig **388**, 330 (1912). J'examinerai en détail s'il faut tenir compte d'un produit intermédiaire lactonique, comme B. HOLMBERG l'a démontré dans plusieurs réactions. La formation d'acide fumarique pouvait aussi être due à une action d'iode sur l'acide maléique principalement formé. Toute fois j'ai démontré il y a quelques années que l'acide fumarique est formé aussi par l'action de xanthogénate de potassium sur l'acide dibromsuccinique (Ann. de Liebig, **339**, 372, 1905).



W. STORTENBEKER.

18 Mai 1862—25 Mai 1916.

WILLEM STORTENBEKER.
(1862—1916.)

Pendant l'année qui vient de s'écouler un nouveau deuil a frappé la Rédaction du „Recueil”.

Le 25 mai 1916, M. le Docteur WILLEM STORTENBEKER, rédacteur et collaborateur d'ancienne date, est décédé dans sa cinquante-cinquième année.

Qu'il me soit permis de donner ici un court résumé de l'oeuvre du défunt, hautement estimé de nous tous, tant pour sa personnalité discrète, que pour la valeur de ses travaux scientifiques.

On pourra trouver une biographie plus détaillée dans un article de M. le Dr. J. E. ENKLAAR, paru dans le journal hebdomadaire de la „Nederlandsche Chemische Vereeniging” du 7 octobre 1916. Cet article contient toutes les données propres à intéresser ceux qui ont connu intimément STORTENBEKER¹⁾.

Né en 1862 à La Haye, STORTENBEKER passa d'abord par l'enseignement ordinaire, puis il suivit les cours de Chimie à l'Université de Leyde et y soutint sa thèse de doctorat le 11 juillet 1888. Il avait pris comme sujet: „Les combinaisons du Chlore et de l'Iode”. Vivant dans ce milieu particulier à Leyde, il se sentit de bonne heure tout spécialement attiré vers la chimie physique, étude toute

¹⁾ *Chemisch Weekblad*, 13, 1116—1136. (1916).

nouvelle à cette époque là. Ceci ne nous surprend pas de la part d'un élève de FRANCHIMONT et de VAN BEMMELEN; de plus la fréquentation de BAKHUIS ROOZEBOOM et de SCHREINEMAKERS, qui commençaient alors à Leyde leurs travaux dans le domaine de la théorie des phases, eut surtout au sujet de la chimie physique une très grande influence sur le jeune savant.

Après avoir été successivement professeur de chimie à „l'école secondaire“ de Goes, à une „école de laiterie“ de Oudshoorn, puis au „gymnase“ de Delft (1892), il fut nommé professeur à l'école militaire supérieure de La Haye en 1898, fonction qu'il occupa jusqu'à sa mort. En 1896 il obtint la permission de donner des cours d'électrochimie à l'Université de Leyde. Il faisait partie de la Rédaction de ce „Recueil“ depuis l'an 1915.

Malgré les multiples occupations que ses différentes charges lui créaient, STORTENBEKER a toujours voulu et su trouver le temps, de satisfaire son goût prononcé pour les recherches scientifiques. La science a eu en lui un serviteur fidèle et désintéressé, détestant tout ce qui visait à l'effet et au succès, dédaignant ce qui sentait la réclame, mais qui a su de la manière tranquille et discrète, qui lui était propre, accomplir avec amour et exactitude la tâche qu'il s'était imposée.

L'oeuvre scientifique de STORTENBEKER peut être divisée en deux phases principales. La première comprend ses recherches, qui avec d'autres sujets plus généraux concernent surtout la chimie physique et inorganique. La seconde s'étend à la période, pendant laquelle il étudia presque exclusivement les cristaux mixtes, et continue en quelque sorte les travaux de J. W. RETGERS, qu'il poursuit et étend. Le lien qui relie ces deux champs d'expérience fut l'intérêt constant, qu'il portait à la théorie des équilibres hétérogènes. Le fait, qu'il a publié quelques petits travaux de chimie d'un caractère plus analytique, n'est pas pour nous surprendre de la part d'un savant, attaché à l'école mili-

taire, chargé entre autres choses de l'examen pratique des matières premières destinées à l'armée, et dont la manière de travailler était analytique sous plusieurs aspects. La bibliographie qui se trouve à la fin de cet article est divisée d'après ce groupement; l'on y trouve réunis dans un quatrième groupe des articles se rapportant à des sujets isolés ou qui sont d'un caractère plus populaire.

Le sujet de la thèse de STORTENBEKER peut être considéré comme le premier exemple d'une analyse presque complète d'un système de deux composants dans lequel apparaissent des combinaisons chimiques dissociables. Si l'on considère que l'interprétation théorique des équilibres hétérogènes à trois phases coexistantes dans les systèmes binaires avec des combinaisons dissociables, tels que ICl_3 , était bien moins avancée que de nos jours, nous ne pouvons qu'admirer la manière dont STORTENBEKER est parvenu à s'orienter parmi les phénomènes généralement très compliqués, en présence desquels il se trouvait. Dans ces données il ne manque que la connaissance de la composition des phases de vapeur binaires coexistantes, pour fournir la représentation complète en p , t , et x , que ROOZEBOOM a donnée plus tard en s'appuyant sur les expériences de STORTENBEKER; et on aurait pu retrouver alors toutes les particularités, sur lesquelles l'attention des observateurs a été fixée par les considérations théoriques postérieures, concernant les systèmes binaires où les combinaisons dissociables de ce genre peuvent se présenter.

En plus de ICl_3 , qui fond sous une pression maximum de 16 atmosphères à 101° C, STORTENBEKER découvrit une combinaison ICl , fondant à environ 27°.2 C, et qui présente à cette température une tension de vapeur de 39 m.m. de mercure. Il remarqua aussi, qu'il existait encore une seconde modification métastable de ce corps, fondant vers 13°.9 C. La petite vitesse de transformation correspondant à ces températures et aux températures avoisinantes, per-

mit à STORTENBEKER de réaliser, au moins partiellement, la triple ligne métastable, sur laquelle cette modification est à basse température, la phase solide toujours coexistante avec les liquides et les vapeurs binaires.

Les expériences de STORTENBEKER sur les équilibres hétérogènes binaires entre les éléments chlore et iodé, sont mentionnées depuis longtemps comme étant le seul exemple de recherches à peu près complètes de ce genre. Ces expériences ont été d'une importance capitale aussi pour convaincre les chimistes de la valeur de la théorie des phases, comme guide dans les expériences chimiques de ce genre.

Plus tard, à Delft, STORTENBEKER a encore fait une série de déterminations calorimétriques concernant la chaleur de transformation des deux modifications de ICl , et une série de mesures cryoscopiques pour la fixation du poids moléculaire de ICl et ICl_3 , dissous dans l'acide acétique. Il a ajouté à ces investigations quelques considérations théoriques au sujet de la loi de RAOULT. L'un et l'autre complètent heureusement les expériences dont nous venons de parler, ce qui nous prouve une nouvelle fois, que STORTENBEKER ne se reposait pas avant d'avoir envisagé un problème à tous les points de vue, et de l'avoir poussé aussi loin que les circonstances données le lui permettaient.

Dans les déterminations cryoscopiques, où l'acide acétique servait de dissolvant, il a réussi à établir entre autres, que ICl conserve en cet état son poids moléculaire normal, mais que ICl_3 avec une dilution progressive, se dissocie de plus en plus, et se décompose presque complètement en ICl et Cl_2 , dans les solutions extrêmement diluées.

Son étude des changements de couleur dans les solutions de chlorure de cobalt, déjà connus depuis longtemps, forme la transition entre les études précédentes et ses recherches concernant les cristaux mixtes.

STORTENBEKER établit la composition des hydrates, qui sous des températures différentes sont coexistants avec leurs

solutions saturées, et qui peuvent jouer le rôle de phases solides stables ou métastables. Puis il prouva au moyen de la conductibilité électrique, qu'une variation abrupte, dans le degré de dissociation électrolytique avec changement de température, n'était guère probable.

Les études concernant les cristaux mixtes, qui ont occupé STORTENBEKER en premier lieu, se rattachent directement aux recherches faites aux Pays-Bas par RETGERS. Conformément à l'évolution scientifique spéciale des deux observateurs, on peut remarquer que, pour STORTENBEKER, c'est le moment chimique qui est plutôt mis en relief, bien que, pour RETGERS, c'était le moment cristallographique, qui dominait dans son œuvre. Ce qui l'intéressait au plus haut point, c'était les rapports entre la composition des solutions et celle des cristaux mixtes homogènes en équilibre avec ces solutions, plutôt que l'étude détaillée des propriétés physiques des édifices cristallins dans leur dépendance de la composition stoechiométrique.

En dépit de cela il faisait un fréquent emploi du microscope de polarisation, et savait habilement définir et étudier en toutes circonstances les propriétés les plus caractéristiques des phases solides coexistantes avec les solutions saturées de concentrations connues.

Il choisissait de préférence comme sujet de ses recherches les sels hydratés, qu'il étudiait comme composants dans les systèmes ternaires, où l'eau est toujours le troisième composant. Il choisissait aussi bien les sels qui peuvent donner une série ininterrompue de cristaux mixtes, que ceux pour lesquels les mélanges cristallins ne sont pas toujours stables dans un certain intervalle de concentration, ou pour lesquels on ne peut, pour l'une ou l'autre raison, obtenir des cristaux mixtes homogènes. Aussi il fixa son choix sur certains sels, formant plusieurs hydrates de forme cristalline différente, qui pouvaient tous fonctionner comme composants stables dans les séries de cristaux mixtes entre certaines limites de concentration.

Il lui fut possible de donner dans sa série de recherches une représentation graduellement plus complète de la forme des lignes isothermes de solubilité, et d'établir les points d'intersection des courbes correspondant à des phases solides coexistantes différentes, ce qui le mettait à même de trouver la composition de la solution, pouvant à une certaine température coexister simultanément avec deux phases solides binaires de type différent. Il réussit maintes fois à résoudre le problème suivant: quels types de cristaux mixtes doivent, par rapport à d'autres, être considérés comme les plus stables dans des circonstances de température et de concentration données? A ces recherches se rattachent les vues théoriques au moyen desquelles il a tâché d'expliquer le phénomène de la stabilité de quelques hydrates chez les sels employés, que l'on ne peut obtenir des solutions saturées pures, mais bien comme composants de certains cristaux mixtes, — par des circonstances de solubilité très spéciales existant pour ces cristaux mixtes par rapport aux concentrations des solutions liquides, coexistant avec eux. De cette manière il sut donner fréquemment une explication rationnelle de la métastabilité de ces sels hydratés par rapport à leur solutions pures.

En général on peut dire, que STORTENBEKER, lors de ses expériences sur les cristaux mixtes, a toujours eu une préférence marquée pour les phénomènes spéciaux d'équilibre, qui se présentent dans les solutions où l'eau est un des composants du système. Il avait peu de sympathie pour l'étude des équilibres existant entre les cristaux mixtes et leurs phases liquides binaires; — équilibres, qui cependant représentent le problème théoriquement moins compliqué. Fréquemment il affirma dans des entretiens particuliers, qu'il ressentait une certaine méfiance, ou du moins une certaine crainte sur l'exactitude des résultats obtenus par cette voie, car il doutait, qu'on pût jamais arriver à un équilibre réel entre les cristaux mixtes et leurs phases liquides binaires. L'influence du dissolvant lui a semblé un facteur extrêmement

favorable pour atteindre ces équilibres réels; et grâce à la plus grande facilité de réaction, et à la plus grande certitude d'avoir atteint réellement l'équilibre hétérogène correspondant, la solution des problèmes les plus compliqués lui a paru plus facile à trouver, que dans les cas où l'on avait employé seulement les composants fondus. Sans aucun doute, ce raisonnement l'entraîna trop loin; car il s'abstint par là de toute recherche de ce genre. Mais il faut avouer d'autre part, que bien des fois l'arrivée lente et imparsaite des équilibres a faussé les conclusions.

STORTENBEKER commença la série des expériences que nous avons mentionnées, par l'étude des cristaux mixtes entre le chlorure de cobalt et le chlorure de manganèse.

En évaporant les solutions mixtes des chlorures de cobalt et de manganèse, il obtint deux sortes de cristaux mixtes: des cristaux rouges, contenant $6 H_2O$, isomorphes avec l'hydrate du chlorure de cobalt étudié par MARIGNAC; et des cristaux violets, qui se présentèrent sous la forme monoclinique, étant isomorphes avec la modification α du $MnCl_2 + 4 H_2O$, décrite par RAMMELSBERG. Ce dernier sel a aussi une modification β moins stable, qui fut également étudiée par MARIGNAC. Les cristaux mixtes violets se déposent des solutions contenant plus de $2 Mn$ pour $1 Co$. STORTENBEKER estime que, par conséquent, les hydrates: $CoCl_2 + 4 H_2O$ et $MnCl_2 + 6 H_2O$, doivent exister, quoiqu'on n'ait jamais pu les obtenir à l'état libre. La forme β de $MnCl_2 + 4 H_2O$, qui est moins stable, peut aussi former des cristaux mixtes avec le chlorure de cobalt. Cette forme β est isomorphe à celle du chlorure de fer ($+ 4 H_2O$), qui peut donner avec elle des cristaux mixtes violet pâle. Afin de vérifier ses raisonnements concernant l'intersection des isothermes de stabilité des divers sels hydratés, il fit des expériences du genre décrit sur le sulfate de cuivre et le sulfate de zinc, d'abord, puis avec le sulfate de cadmium et le sulfate de fer.

Les sulfates de zinc et de cuivre produisent premièrement des hydrates tricliniques à $5 H_2O$, puis des hydrates à $7 H_2O$, qui peuvent être ou monocliniques, ou rhombiques, et qui sont isomorphes avec le sulfate de fer ($+ 7 H_2O$).

Il découvrit que trois séries de cristaux mixtes de ces sels pouvaient se réaliser. Les cristaux mixtes rhombiques, pouvant contenir de 0 à 1.97 de pourcentage moléculaire Cu , sont déposés des solutions contenant de 0 à 8.36 % Cu ; les cristaux mixtes monocliniques, dont la composition varie entre 1.49 % et 31.9 % Cu , sont coexistants avec des solutions qui contiennent de 8.36 % à 21.5 % Cu ; tandis que les cristaux mixtes tricliniques, qui contiennent de 82.8 % à 100 % Cu , peuvent exister à côté de solutions contenant de 21.5 % à 100 % Cu . Les cristaux mixtes ne se déposent donc des solutions mixtes de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc, que lorsque la teneur des solutions en sulfate de cuivre est inférieure à 21.5 % Cu .

Les cristaux mixtes monocliniques pseudo-ditrigonaux deviennent opaques, quand on les agite avec la solution, parce qu'une partie du zinc est alors remplacée par le cuivre. Les cristaux mixtes tricliniques restent petits et rudimentaires, quand ils contiennent plus de 7 % de sulfate de zinc.

Entre $CdSO_4$ et $FeSO_4$ deux séries de cristaux mixtes sont possibles, qui tous deux ont une symétrie monoclinique, mais dont l'une possède la forme cristalline propre au sel de cadmium ($+ \frac{8}{3} H_2O$), tandis que l'autre a l'aspect du sel de fer ($+ 7 H_2O$). STORTENBEKER trouve ici pour les séries de cristaux mixtes, d'autres limites que celles déterminées auparavant par RETGERS, — ce qui peut être la conséquence du fait que, dans les expériences de ce dernier, l'équilibre final n'avait pas encore été atteint, aussi bien que de la formation des cristaux à structure zônale, dont les différentes zones ont une composition chimique différente. Les cristaux à zones se trouvaient surtout dans le cas, où les cristaux mixtes sont relativement grands;

tandis qu'un développement rudimentaire et imparfait des cristaux mixtes se présente constamment, lorsqu'on dépasse certaines limites de concentration.

En comparant les résultats obtenus par les deux savants on est frappé de la différence de composition que causent les facteurs mentionnés:

RETGERS:	STORTENBEKER:
Cristaux mixtes (mon.) [Cd]: 100—99.8% Cd	100—99.1% Cd; solutions: 100—79.8% Cd.
Cristaux mixtes (mon.) [Fe]: 44.4—0% Cd.	36.6—0% Cd; solutions: 79.9—0% Cd.

Les différences entre les résultats obtenus par les deux savants sont encore beaucoup plus grandes pour les cristaux mixtes du sulfate de cuivre et du sulfate de manganèse. L'on a affaire ici à une série triclinique (+ 5 H₂O) de la forme du sel de cuivre, interrompue par une série monoclinique (+ 7 H₂O) de la forme du sel de manganèse:

RETGERS:	STORTENBEKER:
Cristaux mixtes (tricl.) [Cu]: 100—90.8% et 2.11—0% Cu	100—22.9% et 10.5%—0% Cu; solutions: 100—15.9% Cu, et 10.27—0% Cu.
Cristaux mixtes (mon.) [Mn]: 37.8—4.92% Cu	23.5—16% Cu; solutions: 15.9—10.27% Cu.

Ce n'est que lorsque 10%, resp. 95% Cu est présent dans les cristaux tricliniques, que ceux-ci sont déjà beaucoup plus petits et moins développés que les cristaux purs du sel de cuivre; ils sont microscopiquement petits avec 20%, resp. 90% Cu. Les cristaux mixtes contenant 25—85% Cu sont si petits, qu'ils ont échappé à RETGERS. Au dessous de 10° C. la forme stable est MnSO₄ + 7 H₂O; au dessus de 23° C. les heptahydrates sont absolument instables.

La question de savoir, s'il est possible, que des lacunes se présentent dans les séries de cristaux mixtes des substances isomorphes, a souvent inspiré à STORTENBEKER des recherches expérimentales.

Il découvrit que pour KClO₃ et TlClO₃, aussi bien que

pour KNO_3 et $TlNO_3$, il y a certaines lacunes, quoique jusqu'ici ces corps aient été considérés comme rigoureusement isomorphes entre eux. Ce problème devait rappeler aussi à STORTENBEKER la question: de savoir par quel critérium on pourrait donner une définition précise du phénomène d'isomorphisme" en général?

L'isomorphisme est un phénomène d'analogie, et l'"analogie" suppose une limite incertaine et flottante, mal définie. Toute tentative de définition est superflue ici; seul l'instinct de l'observateur qui a étudié pendant longtemps et avec leur détail de minutieuses différences, les phénomènes qui s'y rapportent, peut, tel le fil d'ARIANE, le guider à travers ce dédale. A la question de savoir si le „degré d'analogie" est tel, que le phénomène attendu puisse se produire, il ne lui est possible de répondre qu'en considérant instinctivement l'état des choses. L'isomorphisme comprend non pas un phénomène unique, mais toute une série de phénomènes, qui reposent sur des analogies existant entre certains objets; tentative pour trouver une seule définition précise doit échouer, puis qu'elle ne peut saisir à la fois qu'une petite partie du contenu des analogies qui se présentent.

STORTENBEKER, pas plus que d'autres, n'a échappé au sentiment énervant de l'incertitude, auquel est en proie l'observateur minutieux, qui doit avoir recours aux „analogies". Chez lui aussi on peut constater les tentatives faites pour déterminer exactement la présence ou l'absence de l'isomorphisme entre les substances cristallines qu'il étudie. Dans l'expérience citée plus haut, il emploie à cet effet le critérium déjà proposé souvent: le pouvoir que possèdent les corps isomorphes de supprimer la sursaturation des solutions l'un de l'autre par inoculation d'un germe cristallin.

Dans ce cas, il trouve qu'une solution sursaturée de KNO_3 , à 12° C., ne peut pas être amenée à la cristallisation par un cristal de $TlNO_3$; et ceci ne se produit pas plus avec les solutions de $KClO_3$ et de $TlClO_3$. Plus tard

il prend comme critérium pour l'isomorphisme en toutes proportions, — et en contradiction avec l'isodimorphisme, — le fait de la formation d'une série continue de cristaux mixtes entre les deux composants. Peu à peu STORTENBEKER lui-même s'est rendu compte, que ce critérium si simple n'est pas non plus à même de préciser nettement le phénomène de l'isomorphisme. Dans un de ses articles postérieurs, lors d'une analyse de la valeur de la loi des mélanges énoncée par RETGERS, il en arrive à dire, que le problème est encore à résoudre, de savoir s'il existe une continuité des propriétés physiques des cristaux mixtes entre les corps isomorphes; 2° jusqu'où s'étend cette continuité, et quand devient-elle impossible par la présence de lacunes, par l'isopolymorphisme, ou par l'apparition d'une combinaison chimique entre les composants?

L'opinion de RETGERS, qui croyait que la miscibilité cristalline de deux composants isomorphes empêcherait l'apparition d'une combinaison chimique entre eux, fut jugée erronée: le cas du dolomite: $CaMg(CO_3)_2$, les recherches de VAN 'T HOFF au sujet du glasérite, les cristaux mixtes du brome et de l'iode, du cadmium et du magnésium, etc., forcèrent les savants à renoncer à cette hypothèse. Les lacunes dans les séries des cristaux mixtes seront certainement possibles, d'après STORTENBEKER, même là, où les composants sont dits rigoureusement isomorphes entre eux, quand l'instabilité architectonique des cristaux mixtes, empêche leur apparition dans certaines limites de concentration. Les expériences d'HOLLMANN sur la valeur de la pression maximale de la vapeur d'eau, changeant abrégement dans des séries continues de cristaux mixtes entre des sels hydratés isomorphes; l'anomalie connue des angles des cristaux mixtes entre des composés exactement définis par les mesures cristallographiques ($KClO_4$ et $KMnO_4$; K_2SO_4 et K_2CrO_4 , etc.); enfin ses propres expériences au sujet des oxalates doubles du sodium et de l'aluminium, en rapport avec les oxalates doubles d'am-

monium et de l'aluminium, et de rubidium et de l'aluminium; — tous ces faits avaient finalement convaincu STORTENBEKER de l'impossibilité de définir strictement la notion d'isomorphisme. Et c'est ainsi que lui aussi arrive à se convaincre, que tous les critériums, énoncés jusqu'ici à cet effet, ne représentent qu'une partie de la vérité, et ne doivent être considérés par l'expérimentateur que comme des moyens auxiliaires.

Tout en faisant ces recherches, il a étudié encore d'autres couples de sels, savoir les cristaux mixtes du fluosilicate de zinc et du fluostannate de zinc, ainsi qu'un grand nombre de sels du potassium et du thallium, dont il mettait en doute l'isomorphisme à cause de ses expériences sur les sulfates et les chlorates. K_2SO_4 et Tl_2SO_4 , $KClO_4$ et $TlClO_4$, furent reconnus comme couples de sels pouvant donner des séries continues de cristaux mixtes. A l'encontre de ceci il découvrit une miscibilité restreinte dans le cas du $K_3H(SO_4)_2$ et $Tl_3H(SO_4)_2$, où il constata deux séries de cristaux mixtes, sans trouver une solution liquide, qui dans ce cas pouvait être en équilibre simultanément avec les deux phases solides limitantes à une certaine température. Il trouva constamment ici comme phase solide, un mélange isomorphe de la composition: $(K, Tl)_5 H_8(SO_4)_4$. En dépit de toute analogie, selon lui les deux sulfates acides sont visiblement isodimorphes.

Pour $KHSO_4$ et $TlHSO_4$ il constate trois séries de cristaux mixtes: ceux du type $KHSO_4$ avec 0—3.6% $TlHSO_4$; ceux du type $TlHSO_4$, avec 98.3—100% $TlHSO_4$, et entre eux une troisième série, aboutissant à 29.8% et 59.6% $TlHSO_4$.

Il trouve quelque chose du même genre pour $K_2S_2O_6$ et $Tl_2S_2O_6$, où l'on peut avoir successivement des cristaux mixtes trigonaux, rhombiques et monocliniques. Aussi il accepte l'isodimorphisme pour les sulfates de potassium et de thallium.

En plus de ces expériences, qu'il compléta encore vers

la fin de sa vie par une analyse des cristaux mixtes des sels pseudosymétriques de KNO_3 et de $RbNO_3$, et qu'il aurait voulu compléter par des recherches sur la formation de cristaux mixtes entre l' α -, et β -naphtol, STORTENBEKER a également publié quelques courtes études en rapport plus ou moins étroit avec les précédentes, dont les principales sont: l'étude sur le polymorphisme du bichromate de rubidium et du sulfate acide thalleux: $TlHSO_4$.

Pour le premier sel, il s'agissait d'expliquer la discordance entre le résultat obtenu par WYROUBOFF (Bull. d. l. Soc. Min. 4, 120. (1881); 13, 302. (1890)) et la théorie des équilibres hétérogènes ternaires. WYROUBOFF croyait avoir constaté, que les modifications tricliniques et monocliniques du $Rb_2Cr_2O_7$, pourraient être coïstantes simultanément durant toute une série de températures, en contact avec des solutions saturées. STORTENBEKER prouva, qu'il ne s'agissait pas ici d'états d'équilibre réels, mais que, par suite de la transformation extrêmement lente entre la modification monoclinique et la forme triclinique plus stable, des phénomènes de ralentissement entraînaient en jeu ici, et que, par ces retards, la conduite si étrange des deux modifications mentionnées, par rapport à la solution liquide, trouve son explication rationnelle.

Il constate aussi que, pendant la cristallisation entre 35° et 40° C., on voit constamment apparaître à côté de la forme triclinique rouge, la forme monoclinique orangée; ces deux modifications sont, d'après lui, monotropes, tandis que la forme monoclinique est à toutes les températures un peu plus soluble que la forme triclinique, — ce qui est naturel, vu la stabilité plus petite de la modification monoclinique.

Le phénomène du dimorphisme fut aussi constaté par lui dans le cas du $TlHSO_4$; une modification, cristallisant en aiguilles affectant la forme du sel double: $K_2SO_4 + 6 KHSO_4$, remplace lentement une modification cristallisant

sous la forme de cristaux tabulaires plats. On pourrait se demander ici, s'il s'agit bien d'un phénomène de dimorphisme pur, et si ce n'est pas plutôt le $TlHSO_4$, qui, sous l'influence du dissolvant, se change graduellement en sel double de Tl , correspondant avec le sel de potassium mentionné ci-dessus ?

Voici, résumée brièvement, quelle a été l'oeuvre scientifique de STORTENBEKER. Exact au plus haut degré, patient, doué d'un esprit pénétrant, et animé d'une véritable passion pour ses recherches, il a durant un quart de siècle, accompli silencieusement et discrètement sa tâche, laissant une oeuvre, qui assurera à son nom une place durable parmi les savants des Pays-Bas. Puissent sa modestie, l'absence dans son caractère de toute prétention, et ses éminentes qualités d'homme et de savant servir pendant longtemps d'exemple à nos chimistes hollandais.

F. M. JAEGER.

Liste des Publications de M. W. STORTENBEKER.

I.

1. De Verbindingen van Chloor en Jodium. Akad. Proefschrift 1888; Recueil d. Trav. Chim. des Pays-Bas. **7.** 152. (1888).
2. Die Gleichgewichtszustände zwischen Chlor und Jod. Zeits. f. phys. Chemie **3.** 11. (1889).
3. Ueber die Chlorjodverbindungen, namentlich in Beziehung zum Raoult'schen Gesetz. Zeits. f. phys. Chem. **10.** 183. (1892).

II.

1. Over de kleursveranderingen in de oplossing van Chloorkobalt. Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch. **1.** 160. (1893).
2. Over mengkristallen van mangaan- en kobalchloruur. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. **2.** 100. (1893).
3. Ueber Mischkristalle von Mangan- und Kobalchlorür. Zeits. f. phys. Chemie **16.** 250. (1895).
4. Over de oplosbaarheid van sommige mengkristallen. Handel. Nat. en Gen. Congres (1895). p. 107.
5. Ueber die Löslichkeit von hydratierten Mischkristallen. Zeits. f. phys. Chemie **17.** 643. (1895).
6. Ueber die Löslichkeit von hydratierten Mischkristallen II. Zeits. f. phys. Chemie **22.** 60. (1897).
7. Ueber die Löslichkeit von hydratierten Mischkristallen III. Zeits. f. phys. Chemie **34.** 108. (1900).

8. Sur les sulfates thalleux. Recueil d. Trav. Chim. des Pays-Bas **21**. 87. (1902).
9. Sur les sulfates de potassium. Rec. d. Trav. Chim. des Pays-Bas **21**. 399. (1902).
10. Ueber Lücken in der Mischungsreihe bei isomorphen Substanzen. Zeits. f. phys. Chem. **43**. 629. (1903).
11. Ueber Lücken in der Mischungsreihe bei isomorphen Substanzen. II. Zeits. f. phys. Chem. **67**. 618. (1909).
12. Sur l'isomorphisme des sels thalleux et potassiques. Recueil d. Trav. Chim. des Pays-Bas **24**. 53. (1905).
13. Menging van isomorfe stoffen. Hand. Nat. en Gen. Congres (1907). p. 235.
14. Sur le polymorphisme du bichromate de rubidium. Recueil d. Trav. Chim. des Pays-Bas **26**. 240. (1907).
15. Sur le bichromate de rubidium. Bull. Soc. Chim. Paris (4). **3**. 481. (1908).
16. Notes sur les sels thalleux. Recueil d. Trav. Chim. des Pays-Bas **26**. 248. (1907).
17. Over een zuur kaliumsulfaat. Gedenkboek—VAN BEM-MELEN, p. 329. (1910).
18. La règle de RETGERS comme critérium de l'isomorphisme. Recueil d. Trav. Chim. des Pays-Bas. **32**. 210. (1913).
19. Sur quelques oxalates doubles d'aluminium. Recueil d. Trav. Chim. des Pays-Bas. **32**. 226. (1913).
20. Isomorphisme. Chemisch Weekblad. **10**. 361. (1913.)
21. L'isomorphisme des azotates de potassium et de rubidium. Recueil d. Trav. Chim. des Pays-Bas **33**. 85. (1914).
22. Die Krystallformen der beiden Naphtolen. Zeits. f. Kryst. **55**. 373. (1916).

III.

1. Zur Bestimmung des Iods in seinen Verbindungen. Zeits. f. anal. Chemie **29**. 272. (1890).

2. Elektrolytische Trennung von Cadmium und Eisen. Zeits. f. Elektrochemie **4**. 409. (1897).
3. Sur la recherche de l'iodoforme. Recueil d. Trav. Chim. des Pays Bas. **24**. 66. (1905).
4. Over het stellen van normaaloplossingen. Chemisch Weekblad **9**. 565. (1912).

IV.

1. La vie et les travaux de JEAN GUILLAUME RETGERS. Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **17**. 102. (1898).
 2. La vie et les travaux de HENRY GUILLAUME BAKHUIS ROOZEBOOM. Recueil d. Trav. Chim. des Pays-Bas **27**. 360. (1908).
 3. DR. W. F. KOPPESCHAAR. In Memoriam. Chemisch Weekblad **6**. 641. (1909).
 4. Verslag Studiereis Denemarken. Maandbl. Holl. Maatsch. van Landbouw, November 1890.
 5. Bewegingsverschijnselen bij kwik-elektroden. Chemisch weekblad, **7**. 43. (1910).
 6. Verschil in concentratie tusschen eene oplossing en hare grenslaag. Chemisch Weekblad **7**. 264. (1910).
 7. Lederbereidig en wetenschap. Album der Natuur (1906). p. 261.
 8. De theorie der vlam. Album der Natuur (1908). p. 313.
-

Une nouvelle hydrazone de quelques monosaccharides (para-tolylhydrazone de l-arabinose, de rhamnose, de fucose, de d-mannose et de d-galactose),

PAR M. A. W. VAN DER HAAR.

Tandis que les phénylhydrazones des monosaccharides sont connues depuis longtemps, on ne connaît pas encore d'hydrazones de monosaccharides du para-homologue de la phénylhydrazine, de la para-tolylhydrazine.

Dans cet article j'ai étudié quelques-unes de ces para-tolylhydrazones.

D'abord il faut constater que, comme cela se voit généralement en cas d'homologie, les propriétés de solubilité se modifient. La solubilité des para-tolylhydrazones est moindre que celle des phénylhydrazones, en ce que non seulement les paratolylhydrazones de d-mannose et de fucose sont moins solubles, mais aussi celles de rhamnose, de l-arabinose et de d-galactose.

Puisque les phénylhydrazones de d-mannose et de fucose sont également peu solubles dans les dissolvants, la différence pour ces dernières est moins frappante. Cette différence est plus grande pour le rhamnose, l-arabinose et d-galactose, dont les para-tolylhydrazones cristallisent aussi dans de plus grandes quantités de liquide, ce qui n'est pas le cas pour les phénylhydrazones. Il en résulte que les para-tolylhydrazones sont moins spécifiques pour le d-mannose et le fucose, qu'on ne le constate pour les phényl-

hydrazones. Ainsi que pour les phénylhydrazones les para-tolylhydrazones de xylose et de d-fructose se refusent à la cristallisation. La para tolylhydrazone de d-glucose ne cristallise pas après 24 heures. A la longue une hydrazone finit bien par se précipiter, mais en même temps il se présente une décomposition partielle, et l'on ne parvient pas à rendre incolore par la recristallisation l'hydrazone jaune brunâtre qui s'est produite. La para-tolylhydrazine ne peut donc non plus servir à l'identification de d-glucose.

Les para-tolylhydrazones de l-arabinose, de rhamnose, de fucose, de d-mannose et de d-galactose se forment facilement, sont parfaitement incolores et bien cristallisées.

Comme les para-tolylhydrazones de ces monosaccharides sont plus subtiles que les phénylhydrazones y correspondant, il faut les former dans une solution neutre alcoolique. Dans une solution acétique diluée ou concentrée, la décomposition ne tarde pas à se produire en donnant à la solution une couleur jaune ou brune et il se forme des hydrazones brun jaunâtre, c. à. d. des hydrazones impures.

La para-tolylhydrazine elle-même est une substance facilement décomposable. On se sert avantageusement du produit de la fabrique „Kahlbaum”. Cependant il est nécessaire de la recristalliser dans de l'eau bouillante, afin de la rendre facilement incolore. Pour obtenir les hydrazones, il faut se servir de l'hydrazine incolore ou presque incolore.

l-Arabinose.

On chauffe des quantités égales de l-arabinose et de para-tolylhydrazine avec 20 parties d'alcool éthylique (96 %) au bain-marie, jusqu'à ce que le l-arabinose ait tout à fait disparu et ensuite pendant $\frac{1}{4}$ heure. Pendant le refroidissement de petits mâcles incolores cristallisaient bientôt, qui après 24 heures, sont essorés à la trompe et lavés avec de l'alcool à 96 %. Après deux recristallisations dans de l'alcool à 96 %, on obtient de petits cristaux incolores et brillants, qui, sous le microscope, se présentent comme de longues aiguilles prismatiques. (Fig. 1).

Cette figure et les suivantes ont été faites à $\frac{1}{2}$ grandeur d'après des microphotographies (agrandissement 60 fois).

La para-tolylhydrazone est peu soluble ou insoluble dans le benzène, le chloroforme, l'éther, la benzine, le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone, un peu plus soluble dans de l'acétone; elle se dissout bien dans de l'alcool méthylique et éthylique chaud ainsi que dans de l'eau chaude, mais mal dans de l'eau froide; facilement dans la pyridine et l'acide acétique glacial. Cette dernière solution ne tarde pas à jaunir.

La rotation, observée en dissolvant l'hydrazone dans 2 volumes de pyridine, en ajoutant ensuite 3 vol. d'alcool absolu est ± 0 ($c = 1.195$). Cette solution devient également jaunâtre.

Point de fusion 160° dans l'appareil de Roth.

Analyse: 88.5 m.gr. d'hydrazone ont donné 10.15 % d'Az.

Calculé pour $C_{12}H_{18}O_4N_2$: 11.05 % d'Az.

Quand l'hydrazone est recristallisée dans de l'eau et enfin lavée avec de l'alcool, il se produit de petits cristaux très faibles, jaunâtres et penniformes. (Fig. 2.) (Point de f. 159°).

La recristallisation dans de l'alcool est donc préférable à celle dans de l'eau.

Rhamnose.

Traité comme le L-arabinose, il ne forme pas de cristaux après quelques heures. Au bout de 24 heures il se forme des cristaux jaunâtres, qui, après recristallisation dans de l'alcool à 96 %, se présentent comme de petites feuilles parfaitement incolores et brillantes. (Fig. 3).

Les solubilités de cette hydrazone sont égales à celle du L-arabinose.

Point de fusion 166° .

Si l'on recristallise dans de l'eau, on voit se former les mêmes feuilles incolores et brillantes, mais le p. d. f. est plus bas de 3° (163°).

Analyse: 112.5 m.gr. d'hydrazone ont donné 9.86 % d'Az.

Calculé pour $C_{13}H_{20}O_4N_2$: 10.4 % d'Az.

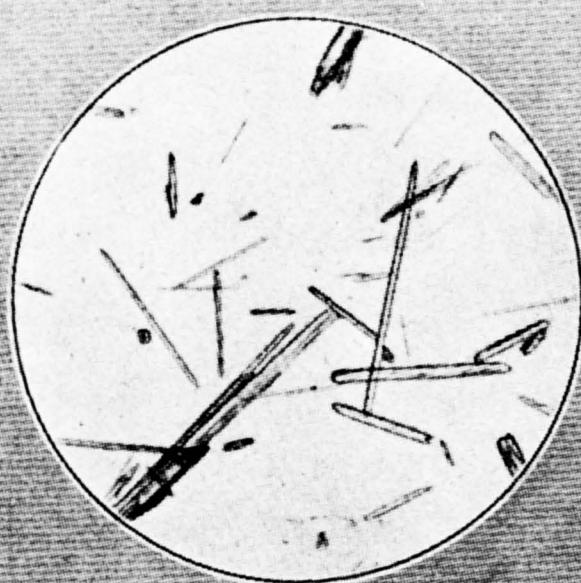


FIG. 1.

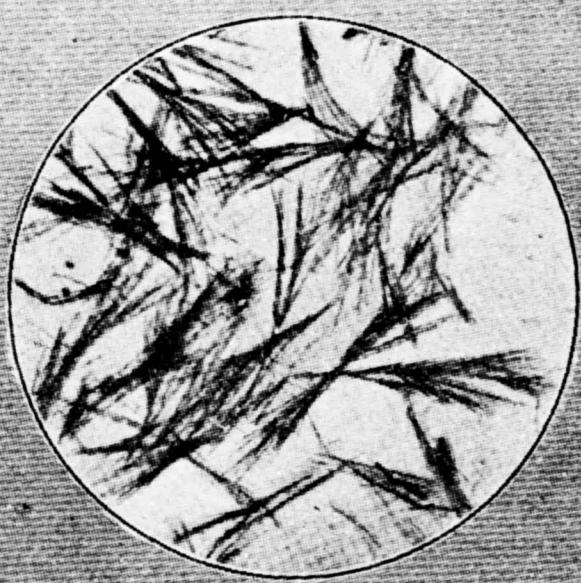


FIG. 2.

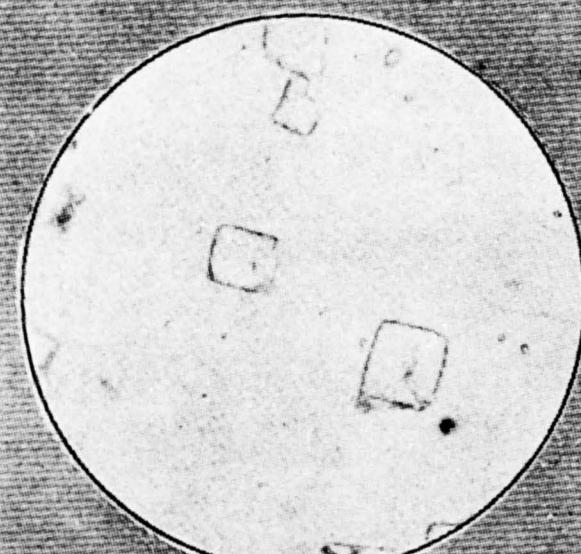


FIG. 3.

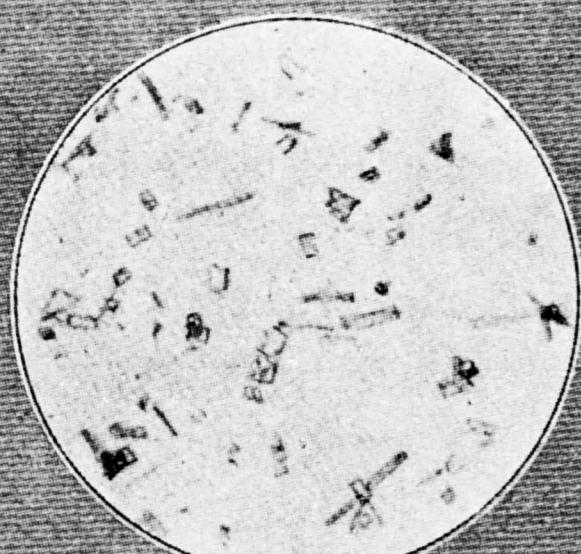


FIG. 4.

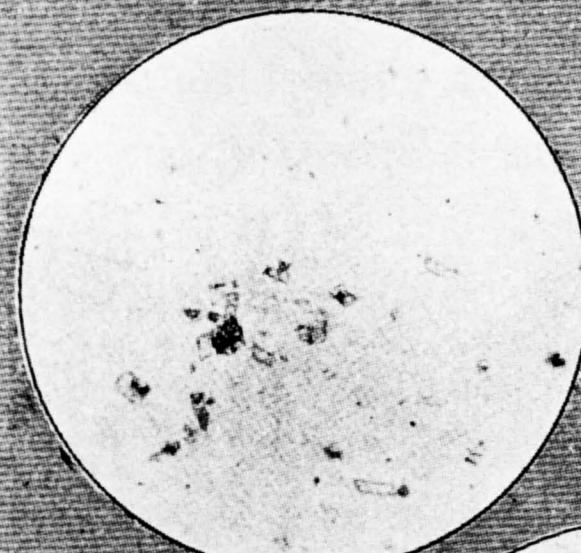


FIG. 5.

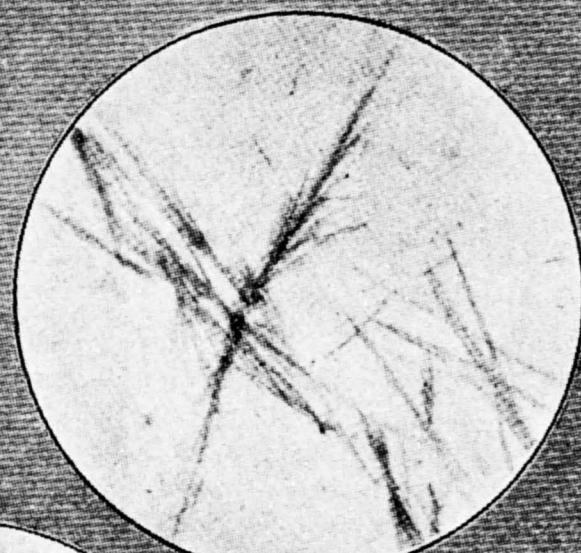


FIG. 6.

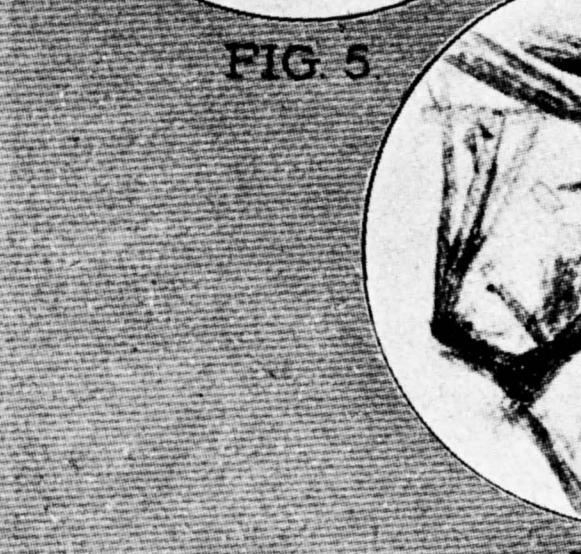


FIG. 7

d-Mannose.

A un traitement comme pour l-arabinose, l'hydrazone se forme très vite. Elle se caractérise par une solubilité extrêmement difficile dans de l'alcool et dans de l'eau, aussi à la température d'ébullition, de sorte qu'il faut beaucoup d'alcool pour la recristallisation. Dans de l'alcool on obtient de beaux petits cristaux incolores et brillants, de forme plus ou moins rhomboïdale. (Fig. 5).

Les cristaux obtenus étaient petits, mais bien formés; quoiqu'on puisse en obtenir de plus grands par une cristallisation lente, je les ai photographiés (agrandissement 60 fois), afin de pouvoir les comparer, quant à la grandeur, avec ceux des autres hydrazones représentés par les autres figures.

Solubilités comme pour l-arabinose, mais à un moindre degré. Cette hydrazone est de beaucoup la plus difficile, quant à la solubilité dans de l'alcool et dans de l'eau.
P. d. f. 190°—191°.

Analyse: 124.75 m gr. d'hydrazone ont donné 9.54 % d'Az.

Calculé pour $C_{11}H_{20}O_5N_2$: 9.86 % d'Az.

Rotation faiblement dextrogyre.

Après recristallisation dans de l'eau, cette hydrazone a le même point de fusion, est à peine jaunâtre, mais tend à la forme rectangulaire. (Fig. 4).

Fucose.

En traitant le fucose comme il a été dit pour l-arabinose, une hydrazone ne tarde pas à se précipiter, comme une masse volumineuse tendant fortement à l'amorphie. Au bout de 24 heures, l'hydrazone a été recristallisée dans de l'alcool à 96 % et se présente sous la forme d'une substance ayant une forte tendance à l'amorphie. Après recristallisation dans de l'eau chaude, elle forme de petites aiguilles très allongées et extrêmement filipendulées et entrelacées. Après une seconde recristallisation dans de l'eau, on obtient des cristaux aciculaires, incolores et gerbés. (Fig. 6).

Le p. d. f. reste stationnaire à 169°.

Solubilités comme pour l-arabinose.

Rotation, comme il a été dit pour l-arabinose, est ± 0 ($c = 1.145$). Cette solution aussi devient jaune.

Ici la recristallisation dans de l'eau est donc préférable à celle dans de l'alcool.

Analyse: 74½ m.gr. d'hydrazone ont donné 11 % d'Az.

Calculé pour $C_{13}H_{20}O_4N_2$: 10.4 % d'Az.

d-Galactose.

A un traitement comme pour l-arabinose, il se produit de petits bâtons brillants et incolores, de forme prismatique, après recristallisation dans de l'alcool à 96 %. (Fig. 7).

Les rapports de solubilité sont à peu près comme pour l-arabinose.

Traitée comme pour l-arabinose, l'hydrazone a une rotation faiblement à droite ($c = 0.99$), en 1 dm. tube ± 12 minutes.

P. d. f. 168°.

Analyse: 76 m.gr. d'hydrazone ont donné 9.48 % d'Az.

Calculé pour $C_{13}H_{20}O_5N_2$: 9.86% d'Az.

Par la recristallisation dans de l'eau, il se forme des mâcles donnant de moins beaux cristaux, tandis que le p. d. f. est de 164°.

Valeur d'identification.

Si les cinq monosaccharides susnommés se présentent seuls, leurs p-tolylhydrazones se prêtent très bien à l'identification, aussi en ce qui concerne leur forme cristalline. La solubilité dans l'alcool diminue dans l'ordre suivant: rhamnose, l-arabinose, d-galactose, fucose, d mannose.

A côté de xylose, de d glucose ou de d-fructose, chacun pour soi, dans des proportions pas trop défavorables, les p-tolylhydrazones peuvent servir très bien à leur identification, parce que le xylose, le d-glucose et le d-fructose ne se séparent pas.

On peut identifier très facilement le d-mannose, à côté des autres monosaccharides, même dans des proportions défavorables (p. d. f. 190—191). L'Arabinose également à

côté de rhamnose, dans des proportions pas trop défavorables; pourtant à une proportion de 50 m.gr. de l-arabinose et de 250 m.gr. de rhamnose, on obtient seulement les cristaux, typiques pour le rhamnose.

On ne peut pas identifier 50 m.gr. de l-arabinose à côté de 50 m.gr. de xylose, + 50 m.gr. de d-fructose + 50 m.gr. de d-glucose.

Pour s'orienter, il est d'importance de comparer les formes cristallines. A l'occasion, je m'efforcerai d'obtenir les ortho-tolylhydrazones.

Utrecht, Février 1917.

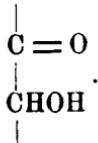
(*Reçu le 20 Février 1917.*)

La définition chimique-analytique des sucres¹⁾,

PAR M.M. H. C. MILIUS et N. SCHOORL.

Lorsque, à la fin du siècle dernier, la définition ancienne des hydrates de carbone, c. à. d. des substances possédant la formule $C_n(H_2O)_m$, fut devenue inadmissible par la connaissance de la structure des sucres, il s'agit de trouver une définition, spécialement pour les sucres simples, une définition, qui devait tenir compte des propriétés, déterminées par la constitution de la molécule.

Les recherches de E. FISCHER avaient prouvé, que les sucres typiques se distinguent par le groupement fonctionnel:



On s'est tenu à cette conception pendant les années qui suivirent. Plus tard cependant la chimie a été enrichie de substances telles que la digitoxine et le métasaccharopentose de KILIANI, que celui-ci considérait comme des sucres à cause de certaines de leurs propriétés chimiques, mais qui ne possèdent pas le groupement fonctionnel typique.

Or, en consultant les manuels de chimie organique géné-

¹⁾ Thèse du Dr. H. C. MILIUS, pharmacien, Utrecht, 1916, A. H. Kruyt Amsterdam.

rale et ceux de la chimie spéciale des sucres, on est frappé de la grande divergence sur la notion des „sucres”.

Un seul auteur, à savoir E. SCHMIDT¹⁾, se tient encore toujours à la notion „hydrate de carbone”. Quelques chimistes donnent des définitions trop limitées, d’autres n’en donnent aucune.

VICTOR MEYER u. JACOBSON²⁾ donnent l’exposé suivant des monosaccharides :

„Die Monosaccharide sind Aldehydalcohole oder Ketonalcohole mit offener Kohlenstoff-Kette, deren Molecül eine Carbonylgruppe und mehrere Hydroxylgruppen enthält und zwar eine der Hydroxylgruppen in Nachbarstellung (1.2) zur Carbonylgruppe”.

En accord avec cela HOLLEMAN³⁾ écrit dans son traité : „Les hydrates de carbone les plus simples possèdent un groupe carbonyle et plusieurs groupes hydroxyle, dont un est pourtant toujours fixé à l’atome de carbone, lié directement au carbonyle. Le groupement caractéristique de ces combinaisons est donc —CHOH.CO—.”

Pour les monosaccharides, il faut donc admettre selon ce qui précède :

- 1^o qu’ils sont des aldols ou des cétols voisins,
- 2^o qu’ils sont des poly-alcools.

La combinaison de ces deux conditions va limiter le domaine des sucres peut-être plus que nécessaire; puisqu'il est bien possible que la première condition suffirait déjà pour caractériser un corps chimique comme sucre.

BÖESEKEN⁴⁾ donne la définition suivante des monosaccharides: „Un monosaccharide est une combinaison de C, H et O avec un ou plusieurs groupes hydroxyle et un groupe carbonyle.”

Selon BÖESEKEN un groupe OH suffirait, quelle que fût

¹⁾ Ausf. Lehrb. der Pharm. Chem. 5 Afl., Bd. II, 1910, 897.

²⁾ Lehrbuch der Org. Chem. Bd. I, 1893, 878.

³⁾ Leerboek der Org. Chem. 6^e druk, 1915, 287.

⁴⁾ Beknopte scheikunde der suikers, 1912, page 4.

sa place par rapport au groupe C = O. Il ne regarde comme nécessaire aucune des deux conditions susdites. Sa définition comprend tous les aldols et tous les cétols, y compris les non-voisins.

Les grands Manuels: von LIPPmann (1904) „Die Chemie der Zuckerarten”, MAQUENNE (1905) „Les sucres et les principaux dérivés”. TOLLENS (1914) „Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate” ne donnent aucune définition des sucres. C'est assez étonnant, car on pouvait s'attendre, à voir donner une définition de la classe même avant de passer en revue les différents corps qui la représentent. Cette lacune dans les œuvres de ceux, qui le plus se sont occupés de l'étude des sucres, montre précisément la difficulté qu'il y a à définir exactement ces corps.

Si l'on veut obtenir une définition aussi exacte que possible au point de vue de la structure des sucres, il faut arriver à résoudre la question: Quelle est la combinaison de fonctions nécessaire et suffisante pour caractériser un corps chimique comme sucre?

En considérant les monosaccharides les plus communs, caractérisés par le pouvoir réducteur d'une solution alcaline d'oxyde de cuivre et par d'autres réactions, à savoir: l'essai de TROMMER (1841) et la formation d'osazone de FISCHER (1884), il apparaît que la concordance est due à la présence

du groupement d'atomes $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{O}, \end{array}$ donc à deux fonctions:

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

carbonyle et carbinol, voisines.

Le pouvoir réducteur est attribué ordinairement au groupe aldéhyde (chez les aldoses), et pourtant les cétoses (le fructose p. e.), qui ne possèdent pas de groupe aldéhyde ont un pouvoir réducteur au moins aussi fort que les aldoses. On en donne l'explication, par influence de l'alcali fort du réactif de FEHLING, qui transforme par migration intramoléculaire le cétose en aldose, comme on sait que le

fructose p. ex. passe en glucose et mannose. (LOBRY DE BRUYN et ALBERDA VAN EKENSTEIN, 1895 et 1897). Cette explication pourtant ne tient pas debout, puisque le fructose réduit bel et bien en milieu légèrement alcalin le réactif de LUFF (solution d'oxyde de cuivre, alcaline par du carbonate de sodium) et le réactif d'Ost, (solution d'oxyde de cuivre, alcaline par du bicarbonate de potassium), et même d'après BARFOED une solution d'oxyde de cuivre, acide par de l'acide acétique.

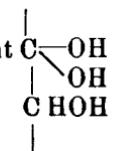
Puisque les aldéhydes ordinaires, qui ne possèdent pas un groupe carbinol, n'ont pas d'influence réductrice sur les solutions de LUFF, Ost et BARFOED, il faut conclure des faits mentionnés ci-dessus, que c'est la configuration particulière de la molécule du sucre, qui rend les groupes carbinol plus aptes à l'oxydation par l'oxyde de cuivre, en solution légèrement acide aussi bien qu'en solution alcaline. Le pouvoir réducteur des monosaccharides ordinaires est aussi plus fort par rapport à la solution de LUFF qu'à celle de FEHLING, probablement parce que celle-ci produit par l'alcali fort une action polymérisante et destructive.

L'essai de TROMMER fournit une autre propriété distinctive des monosaccharides. En ajoutant de la soude caustique et un peu de sel de cuivre, une coloration bleue se produit, alors que plus tard il se manifeste une réduction, plus rapide en chauffant.

On explique d'ordinaire cette réaction, en attribuant le pouvoir dissolvant du cuivre à la fonction poly-alcool et la réduction qui suit à la fonction aldéhyde. Puisque dans le groupement

$$\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{CHOH} \end{array}$$

admettre qu'en solution aqueuse le groupement



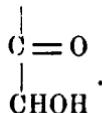
Comme les aldéhydes ne donnent pas la réaction de TROMMER, tandis que les α -oxyacides avec le groupement

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{CHOH} \end{array}$$

, possèdent au contraire la propriété de dissoudre

l'oxyde de cuivre en milieu alcalin, mais sans avoir celle de réduire à chaud, le résultat positif de la réaction de TROMMER donne une belle combinaison des deux propriétés caractéristiques importantes et est donc tout particulièrement indiqué pour définir un corps chimique comme sucre.

La formation d'osazone enfin a été considérée ordinairement comme une propriété exclusive du groupement



Les dihydrazones voisines des 1. 2 aldols et des 1. 2 cétols seules sont connues à l'état cristallisé. Ce qui n'empêche que les dihydrazones non-voisines pourraient se produire de la même manière avec les aldols non-voisins, et que par conséquent, elles auraient droit au nom d'osazone, quoique la propriété subordonnée d'être peu solubles dans l'eau leur fasse défaut.

Les trois réactions mentionnées ci-dessus sont donc causées par le pouvoir réducteur des sucres. Pour obtenir une définition des sucres simples fondée sur des propriétés analytiques pratiques, il faudra donc bien mettre en évidence ce pouvoir réducteur.

SCHOORL¹⁾ a constaté en 1912, que tous les aldols et les cétols voisins se caractérisent par les trois réactions susdites et que en entreposant un ou deux atomes de carbone non-oxydés, le pouvoir réducteur sur la solution faiblement alcaline

¹⁾ Chem. Weekbl., 9, 906—911.

de LUFF, devient moins considérable ou même nul, tandis que l'essai de TROMMER et la formation d'une osazone insoluble, deviennent négatifs. En raison de ces faits il proposa, de considérer au moins comme sucres, tous les aldols et tous les cétols voisins, et d'examiner ultérieurement s'il y a encore d'autres aldols et cétols, qui possèdent les propriétés caractéristique des sucres.

La recherche suivante a pour but de vérifier, si le groupement d'atomes $\begin{array}{c} \text{C} = \text{O} \\ | \\ \text{CHOH} \end{array}$ n'est pas seulement suffisant, mais

aussi nécessaire pour caractériser un corps comme sucre, en admettant, qu'il ne faut pas faire dépendre la reconnaissance d'un corps comme sucre de la détermination de sa constitution chimique, mais qu'elle doit pouvoir être effectuée en vertu des propriétés chimiques analytiques susdites.

La question précédente revient alors pratiquement aux deux suivantes:

1^o Tous les corps possédant le groupement d'atomes $\begin{array}{c} \text{C} = \text{O} \\ | \\ \text{CHOH} \end{array}$ se comportent-ils comme des sucres, sans aucune exception?

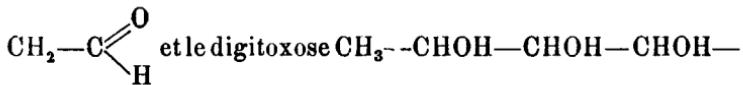
2^o Y a-t-il encore d'autres substances avec un autre groupement d'atomes, qui se conduisent comme des sucres.

En réponse à la première question, il faut examiner les corps les plus différents avec le groupement d'atomes

$\begin{array}{c} \text{C} = \text{O} \\ | \\ \text{CHOH} \end{array}$ aussi p. e. ceux avec des substituants aromatiques.

En réponse à la seconde question, sont d'importance les corps, qui possèdent un groupement apparenté d'atomes,

comme le métasaccharopentose $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-$



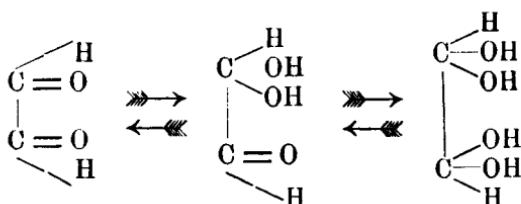
$\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ de KILIANI, lesquels ont probablement un atome de C non oxydé entre les groupes $\text{C}=\text{O}$ et CHOH , mais possèdent plus d'un groupe OH à des atomes de carbone voisins. Ces corps ont été considérés déjà comme sucres par KILIANI, à cause de certaines de leurs propriétés; mais jusqu'à présent ils ne sont pas regardés comme faisant partie de ce groupe, surtout parce qu'on n'a pu en obtenir les osazones.

Il serait intéressant aussi de savoir, si en raison de ce que nous venons d'avancer, il faudra considérer comme

sucre un corps comme le glyoxal $\text{C}(=\text{O})-\text{H}$, par rapport aux

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

configurations, qui peuvent se produire en solution aqueuse.



Il suit des recherches précitées que les corps avec un groupe carbonyle et un groupe carbinol, en position voisine, produisent une plus forte réduction sur le réactif de LUFF, que sur celui de FEHLING, tandis que la proportion change pour les corps, qui possèdent un ou plusieurs atomes de carbone non-oxydé entre les groupes carbonyle et carbinol. L'estimation de la relation réductrice FEHLING—LUFF sera donc d'importance pour identifier un corps comme sucre.

Il faudra aussi contrôler la conduite des corps sucrés par rapport à l'essai de TROMMER, si l'on alcalinise avec du carbonate de sodium au lieu de soude caustique, et examiner plus en détail la formation d'osazone.

Car l'essentiel ici, n'est pas d'isoler plus ou moins facilement l'osazone mais de la produire en effet; et comme la formation par oxydation du sucre va de paire avec la formation d'aniline et d'ammoniaque, il est d'importance en premier lieu de démontrer la présence de ces produits de réaction. Celle de l'aniline a été démontrée de la manière suivante en présence de phénylhydrazine: En ajoutant à une solution de glucose un excès de chlorhydrate de phénylhydrazine et d'acétate de sodium, et en chauffant le mélange pendant quelque temps au bain-marie bouillant, il se forme un précipité d'osazone qui, après refroidissement, est séparé par filtration. A quelques gouttes du liquide filtré, alcalinisées avec de la soude caustique l'on ajoute du phénol liquéfié et de l'hypochlorite de sodium. Il se produisit une couleur d'un bleu-vertâtre foncé, qui vira au rouge lorsqu'on y ajouta un acide. Un essai à blanc, commencé en même temps, ne donna qu'une opalescence jaune.

Pour démontrer la présence de l'ammoniaque, une autre partie du liquide filtré fut alcalinisée par de la soude caustique et bouillie, en faisant passer la vapeur à travers d'un tube en U dans lequel se trouvaient quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Après une ébullition de quelques minutes, l'acide chlorhydrique fut évaporé à sec, et le résidu fut dissous dans une goutte d'eau. Après addition d'un peu de chlorure de platine, les petits cristaux caractéristiques de chloroplatinate d'ammonium se formèrent. Dans un essai à blanc nous n'avons pas réussi à démontrer de l'ammoniaque de la manière décrite.

Les résultats de l'examen sont consignés dans le tableau qui suit.

„LUFF 2 norm.” est une solution qui contient par litre
 0.1 aeq. de sulfate de cuivre
 1 aeq. d'acide citrique
 2 aeq. d'un excès de carbonate de soude, ce qui cor-
 respond à:
 35 gr. de sulfate de cuivre }
 70 gr. d'acide citrique } dissous jusqu'à un litre.
 429 gr. de carbonate de soude

Pour déterminer la relation réductrice nous nous sommes servi de la détermination iodométrique de sucre d'après LEHMANN—SCHOORL¹⁾.

La détermination a été effectuée avec „LUFF 2 norm.” aussi bien qu'avec la solution de FEHLING. J'ai toujours employé 25 c.c. de „LUFF 2 norm.”; je remplissais jusqu'à un volume total de 50 c.c., et je faisais bouillir pendant 5 minutes, temps qui suffit à produire une réduction maximale chez les sucres ordinaires.

Pour le reste la détermination avec „LUFF 2 norm” se passa de la même manière que celle avec la liqueur de FEHLING.

Par relation réductrice on entend la relation entre les réductions maximales sur „LUFF 2 norm.” et FEHLING, qui sont atteintes d'ordinaire après une ébullition de 5 min. respectivement 2 min.

Les propriétés de l'aldéhyde lactique ont été prises dans la littérature.

Pour le diméthylcétol, ainsi que pour le métasaccharo-pentose, la réduction maximale sur „LUFF 2 norm.” ne s'atteignit pas en 5 min., il fallut faire bouillir plus longtemps.

Le lactose et le maltose, des sucres à poids moléculaire plus élevé, ne donnent aussi la réduction maximale avec „LUFF 2 norm.” qu'après une ébullition plus longue.

Cette réduction plus lente devient encore plus prononcée, lors qu'on se sert de la solution d'oxyde de cuivre légèrement acide de BARFOED.

¹⁾ SCHOORL, 1912, Chem. Weekbl. 9, 687.

	FEHLING. (2 min.)	LUFF 2 norm. (5 min.)	Relation réductrice.	BARFOED.	TROMMER NaOH.	TROMMER Na ₂ CO ₃	Osazone.
<chem>CH2OH</chem> <chem>C=O</chem> <chem>\H</chem> Aldéhyde glycolique.	0.87 + cc. 1/10 n.	1.26 + cc. 1/10 n.	1.45	+	+	+	+
<chem>CH3</chem> <chem>CHOH</chem> <chem>C=O</chem> <chem>\H</chem> Aldéhyde lactique.	+ (litt.)	?	?	?	?	?	+ (litt.)
<chem>CH3</chem> <chem>C=O</chem> <chem>CH2OH</chem> Acétol. par 200 mgr.	17.92 + cc. 1/10 n.	23.66 + cc. 1/10 n.	1.32	+	+	+	+
<chem>CH3</chem> <chem>C=O</chem> <chem>CHOH</chem> <chem>CH3</chem> Diméthylcétol. par 50 mgr.	16.36 + cc. 1/10 n.	13.24 + cc. 1/10 n.	0.8	+	+	+	+
<chem>CH2OH</chem> <chem>C=O</chem> <chem>CH2OH</chem> Dioxyacétone. par 28 mgr.	6 cc. 1/10 n.	11.9 + cc. 1/10 n.	1.98	+	+	+	+
<chem>C6H5</chem> <chem>C=O</chem> <chem>CH2OH</chem> Benzoylcarbinol. par 100 mgr.	12.7 + cc. 1/10 n.	14.2 + cc. 1/10 n.	1.11	+	+	+	+
<chem>C6H5</chem> <chem>C=O</chem> <chem>CHOH</chem> <chem>C6H5</chem> Benzoïne.	+	+	?	+	+	+	+
<chem>CH2OH</chem> <chem>CH2</chem> <chem>C=O</chem> <chem>\H</chem> Aldéhyde hyduracylique. par 100 mgr.	3.5 + cc. 1/10 n.	2.72 + cc. 1/10 n.	0.77	-	-	-	-
<chem>CH3</chem> <chem>CHOH</chem> <chem>CH3</chem> <chem>C=O</chem> <chem>\H</chem> Aldol. par 100 mgr.	5.42 + cc. 1/10 n.	0.1 + cc. 1/10 n.	0.018	-	-	-	-
<chem>CH3</chem> <chem>C=O</chem> <chem>CH2</chem> <chem>C-OH</chem> <chem>^ CH3 CH3</chem> Alcool diacétionique. par 100 mgr.	0.2 + cc. 1/10 n.	0 cc. - 1/10 n.		-	-	-	-
<chem>CH3</chem> <chem>C=O</chem> <chem>CH2</chem> <chem>CH2</chem> <chem>CH2OH</chem> Alcool acetylpropyle. par 100 mgr.	0.54 + cc. 1/10 n.	0.097 + cc. 1/10 n.	0.18	-	-	-	-
<chem>CH2OH</chem> <chem>CHOH</chem> <chem>CH2</chem> <chem>C=O</chem> <chem>\H</chem> Métasaccharopentose. par 26 mgr.	8.11 + cc. 1/10 n.	6.51 + cc. 1/10 n.	0.8	-	+	+	-
<chem>CH3</chem> <chem>CHOH</chem> <chem>CHOH</chem> <chem>CHOH</chem> <chem>CH3</chem> <chem>C=O</chem> <chem>\H</chem> Digitoxose. par 10 mgr.	2.43 + cc. 1/10 n.	1.09 + cc. 1/10 n.	0.44	-	+	+	-
<chem>H</chem> <chem>C=O</chem> <chem>C=O</chem> <chem>\H</chem> Glyoxal. par 100 mgr.	2 cc. + 1/10 n.	0.4 + cc. 1/10 n.	0.2	-	+	+	+

Ici la réduction du lactose et du maltose ne s'effectue qu'après une ébullition prolongée ce qui apparemment est en rapport avec la chaîne de carbone plus longue et avec le poids moléculaire plus élevé, qui en résulte, de même que l'atome de C non oxydé du métasaccharopentose et du digitoxose entre les groupes carbinol et carbonyle provoque probablement ce même effet.

Cette réduction lente avec „LUFF 2 norm.” va donc toujours de paire avec une légère réduction de la solution d'oxyde de cuivre, acide par de l'acide acétique, à moins que cette réduction ne manque tout à fait.

La relation réductrice de la benzoïne n'a pu être déterminée à cause de son insolubilité presque totale dans l'eau.

Résumé des résultats.

Il résulte de l'étude des diverses propriétés chimiques des sucres ordinaires comme des corps, dont il est douteux s'ils sont à classer parmi les sucres, que les définitions suivantes sont les plus rationnelles:

Les sucres ouverts¹⁾ sont des corps organiques, consistant en C.H et O, qui possèdent les propriétés analytiques à indiquer ci-dessous.

Ces corps ont la structure chimique des aldols ou des cétols voisins ou non-voisins, mais dans le dernier cas avec la fonction de poly-alcool.

Les sucres fermés sont des corps organiques, consistant en C.H et O, qui par hydrolyse forment des sucres ouverts.

Parmi ceux-ci se trouvent les disaccharides et les polysaccharides avec une liaison fermée de carbonyle et aussi les glycosides, qui peuvent posséder en outre N et S.

¹⁾ Sucres ouverts et sucres fermés sont des expressions abrégées pour sucres avec une liaison (ouverte resp. fermée) de carbonyle, des paraphrases ordinairement employées, qui sont plus longues mais pas plus claires.

Au point de vue chimique-analytique les sucres ouverts sont caractérisés par :

1. La réaction de TRÖMNER, qui effectuée avec le carbonate de soude aussi bien qu'avec la soude caustique, est valable pour ces corps généralement et presque spécifiquement.

2. La réduction de la solution de LUFT, une solution d'oxyde de cuivre, alcaline par du carbonate de sodium, qui est plus spécifique que celle de la liqueur de FEHLING. La réaction est valable généralement pour les sucres ouverts, en tant qu'elle n'est pas tout à fait spécifique, parce qu'elle peut apparaître aussi chez les aldols et les cétols non voisins, qui ne sont pas à la fois des polyalcools.

3 Une relation réductrice d'environ 1, c. à d. que la solution de LUFT, après une ébullition assez prolongée, est au moins aussi fortement réduite que la solution de FEHLING.

Les sucres le plus fort réducteurs parmi les sucres ouverts peuvent posséder en outre les deux propriétés suivantes, qui se trouvent d'ordinaire réunies :

4. la réduction de la solution d'oxyde de cuivre d'après BARFOED, faiblement acide par de l'acide acétique.

5. La réduction de la phénylhydrazine en ammoniaque et en aniline et par là la formation d'osazone.

Le benzoylcarbinol et la benzoïne sont des sucres aromatiques ouverts.

Utrecht, Avril 1916.

Lab. Pharmac. de l'Université.

(*Reçu le 6 Mars 1917.*)

**Remarque concernant mon 4^e mémoire sur les terpènes
forméniques,**

PAR M. C. J. ENKLAAR.

Dans le mémoire en question je disais: Dans cette étude (le mémoire de M.M. v. AUWERS et EISENLOHR) on donne comme mon opinion que l'ocimène et l'allo-ocimène seraient des stéréo-isomères, tandis que j'avais prié au contraire M. v. AUWERS d'insérer de ma part comme „Privatmitteilung” la remarque, que la partie de l'allo-ocimène possédant le point d'ébullition le plus élevé contiendrait un 1. 3. 5-triene¹⁾; ce passage a donné lieu à un échange de lettres, qui me force à revenir encore brièvement sur ce point. Après que l'une et l'autre partie eût éclairé et développé son opinion et que M. le Prof. v. AUWERS m'eût envoyé une reproduction photographique de ma lettre originale, il m'écrivit en dernier lieu: „Da Ich, wie ich Ihnen schon schrieb, Ihre jüngste Arbeit sehr schätze, würde ich gern einen Streit mit Ihnen in der Oeffentlichkeit vermeiden, und Herr EISENLOHR denkt ebenso. Es würde uns genügen, wenn Sie in einer kurzen Notiz erklärten, dass Sie nach Kenntniss von dem Wortlaut Ihres früheren Briefes sähen, Sie hätten sich damals weniger bestimmt über die Natur des Allo-ocimens geäussert, als sie sich zu erinnern glaubten, und wir hätten daher Ihre damaligen Ansichten missverstehen

¹⁾ Ce Rec. 36, 215. (1917).

und in guten Glauben irrtümlich darstellen können. Im Anschluss daran würden wir weiter bitten auch die Bemerkung über die von uns vermutete Verunreinigung des Ocimens (s. 241—242) zu berichtigen, d. h. zu sagen dass jene Vermutung sich auf die früher bekannten optischen Daten von Dienen stützte:.... nach den jetzigen Beobachtungen liegt kein Grund mehr vor an der Reinheit des Ocimens zu zweiflen, während das früher sehr wohl der Fall war”.

Je prends note de la rétraction de ces Messieurs quant à l'impureté de l'ocimène. Pour ce qui concerne la demande de M. v. AUWERS, je reconnaiss volontiers que dans la lettre, dont la copie se trouve devant moi, je me suis prononcé sur la nature de l'allo-ocimène avec moins de décision que je ne l'écrivais dans ce Recueil. Un malentendu était donc possible et le Prof. v. AUWERS a été en tout cas de bonne foi en donnant comme mon avis que l'allo-ocimène serait un stéréo-isomère exclusivement et celà en rapport avec la haute dispersion. Mais le Prof. v. AUWERS n'a pas fait droit à ma demande de publier la note, conçue comme suit: „Beim erhitzen des Ocimens bis zum Siedepunkte entsteht ein aliphatischer Kohlenwaterstoff mit drei Doppelbindungen, der dem Ocimen ähnlich ist. Er ist Allo-ocimen genannt, weil er vermutlich ein Stereo-isomer des Ocimens enthält. Wahrscheinlich ist im rohen Allo-ocimen noch ein anderer Kohlenwasserstoff anwesend, der die sehr hohe Dispersion bewirkt. Die höchsten an den höher siedenden Fractionen beobachtete Daten sind oben mitgeteilt”.

Je m'aperçus que d'autres lecteurs crurent non seulement que je tenais encore exclusivement à la structure stéréoisomère, mais aussi à une haute dispersion en rapport avec cette dernière et que je ne pensais pas à une autre possibilité. C'est alors que j'en fis la remarque dans mon dernier mémoire. Dans la note, se trouvant dans ma lettre originale, je ne parlaies cependant pas d'un 1. 3. 5-hexatriène.

Dans ma lettre originale à M. v. AUWERS par contre je donnai une explication détaillée en paroles et en formules. Je lui disais a. o. „die höhe Dispersion soll dann aber wesentlich auf Rechnung dieses Kohlenwasserstoffs kommen, der drei an einander stosszende Doppelbindungen besitzt”. Le Prof. v. AUWERS a pris ce dernier point comme s'il s'agissait seulement d'une impureté, d'une question accessoire; tandis que j'étais d'avis qu'il fallait admettre la probabilité de la présence d'un tel hexatriène dans l'allo-ocimène, qui devait être considéré comme un mélange. Comme il me fallait attendre les résultats de l'ozonisation, je ne pouvais parler encore que de probabilité et j'avais donc ajouté que tout cela n'était pas encore mûr pour la publicité. C'est par conséquent à bon droit que M.M. v. AUWERS et EISENLOHR n'en ont pas parlé dans leur mémoire. Mon intention était seulement de leur faire savoir que je croyais probable qu'à côté du stéréo-isomère il existât dans l'allo-ocimène un hydrocarbure de la structure de l'hexatriène et que j'attribuais à sa présence la haute dispersion.

Par ce que je viens de dire j'ose croire avoir fait disparaître le malentendu surgi à ce propos entre M.M. v. AUWERS et EISENLOHR et moi. Je tiens encore à remercier la Rédaction de ce Recueil, qui a bien voulu insérer cette explication et me mettre à même de satisfaire à la demande de M.M. les professeurs v. AUWERS et EISENLOHR.

La Haye, 27 Mars 1917.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

B.

	Page.
BUILMANN (EINAR). Sur la formation et la décomposition de quelques composés halogénés organiques	313—328
— et HOFF, (Mlle AGNES). Sur la complexité de quelques combinaisons organiques du mercure	289—305
— — — Sur quelques combinaisons complexes de platine et de mercure	306—312
BÖESEKEN (J.) et VERKADE (P. E.). L'influence de l'acide borique sur la conductibilité électrique de quelques acides bibasiques	167—179
BORNWATER (J. TH.). L'action du chlorure d'oxalyle avec quelques dérivés aminés	250—257
— — Sur quelques dérivés des amino-acides	281—284
BREUKELEVEEN (M. VAN). Dosage microchimique de petites quantités de platine en présence d'or et d'argent . .	285—288
LOBRY DE BRUYN (A. F. H.). Recherche quantitative sur la nitration des trois chloro-acétanilides avec de l'acide nitrique et des trois chloro-anilines en solution sulfurique	126—166

D.

DUBSKY (J. V.). Voir: FRANCHIMONT. (A. P. N.).

E.

ENKLAAR (C. J.). Recherches réfractométriques sur les hydrocarbures avec deux et trois liaisons doubles, conjuguées en même temps, 4 ^e mémoire sur les terpènes forméniques et leurs dérivés. Synthèse de nouveaux 1-3-5-triènes	215—246
---	---------

	Page
ENKLAAR (C. J.). Sur les points de fusion de quelques hydrocarbures, en particulier de diènes, possédant un système de liaisons doubles conjuguées	246—249
— Remarque concernant mon 4 ^{ème} mémoire sur les terpènes forméniques	363—365

F.

FRANCHIMONT (A. P. N.) et DUBSKY (J. V.). Contributions à la connaissance de la réaction des imino dérivés aliphatiques avec l'acide azotique réel	80—109
--	--------

H.

HAAR (A. W. VAN DER). Une nouvelle hydrazone de quelques monosaccharides (para-tolylhydrazone de l-arabinose, de rhamnose, de fucose, de d-mannose et de d-galactose)	346—351
HIRSCHEL (GUILLAUME). L'étincelle électrique comme pulvérisateur de solutions et son emploi pour obtenir de la lumière monochromatique	110—115
HOEFLAKE (M ^{lle} J. M. A.). Recherche quantitative sur la nitration de quelques dérivés du phénol	24—63
— Voir: HOLLEMAN (A. F.).	
HOFF (M ^{lle} AGNES), Voir: BIILMANN (EINAR).	
HOLLEMAN (A. F.) et HOEFLAKE (M ^{lle} J. M. A.). Nitration du carbonate de p-crésyle	271—280

J.

JAEGER (F. M.). Willem Stortenbeker	329—345
---	---------

K.

KAM (M ^{lle} A. J. H.). Voir: SJOLLEMA (B.).	
KREGTEN (J. R. N. VAN). Sur la structure des acides campholéniques	64—79

M.

MILIUS (H. C.) et SCHOORL (N.). La définition chimico-analytique des sucres	352—362
MONTAGNE (P. J.). De l'action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur les cétones (4 ^e Mémoire) .	258—270

O.

	Page.
OLIVIER (S. C. J.). Sur une décomposition photochimique de quelques chlorures d'acides	117—125

S.

SCHOORL (N.). Voir MILIUS (H. C.).	
SJOLLEMA (B.) et KAM (Mlle A. J. H.). Sur la formation de méthylglyoxal et de formaldéhyde dans la glycolyse	180—193
SLUYTER (C. H.). La constitution des chlorures de la formaldoxime et la force des bases dont ils dérivent	1—23

V.

VERKADE (P. E.) La vitesse d'hydratation des anhydrides de quelques acides de la série grasse. 3 ^e Mémoire .	194—213
— Voir: BÖSEKEN (J.).	

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

A.

- Acétate de phényle.** Préparation, pt. d'eb. 31. Nitration 59.
Mlle J. M. A. Hoeflake.
- Acétol.** Propriétés pour caractériser le corps comme sucre 360.
Table. H. C. Milius et N. Schootl.
- Acetyl imino-diacétimide.** Prép. propr. 91. A. P. N. Franchimont et J. V. Dubsky.
- Acide adipique.** Influence de l'acide borique sur la conductibilité 170. J. Böeseken et P. E. Verkade.
- Acide allylacétique.** Combinaison complexe de mercure, 297; et avec le chlorure de platodiamine, 308. Einar Biilmann et Mlle Agnes Hoff.
- Acide allylmalonique.** Combinaison complexe avec le chlorure de platodiamine. Prép. 309. Einar Biilmann et Mlle Agnes Hoff.
- Acide borique.** Influence sur la conductibilité de quelques acides bibasiques, 166. Explication du phénomène, 173. Formation de complexes avec l'acide malonique et oxalique, 178. J. Böeseken et P. E. Verkade.
- Acides campholéniques.** Structure, 65. J. R. N. van Kregten.
- Acide α -campholénique.** Prép. propr., 68. Réduction, 69. J. R. N. van Kregten.
- Acide β -campholénique.** Prép. propr., 69. Réduction, 72. J. R. N. van Kregten.
- Acide β . - Δ' campholénique (racémique).** Prép. propr., 76. J. R. N. van Kregten.
- Acide chlorhydrique.** Formation pendant la photolyse de chlorures d'acides, 121. S. C. J. Olivier.
- Acide crotonique.** Combinaison complexe de mercure, 298. Einar Biilmann et Mlle Agnes Hoff. Vitesse de réaction de l'eau de brome, 318. Einar Biilmann.

- Acide α - β -dibrompropionique.** Action de l'iode de potassium, 319. La réaction est bimoléculaire, 321. n'est pas réciproque. Changement des constantes de vitesse par l'influence du KI et de l'acide sulfurique, 324. Mécanisme du processus, 327. Einar Biilmann.
- Acide dibromsuccinique.** Action de l'iode de potassium, 328. Einar Biilmann.
- Acide diéthylacétique.** Prép. prop., 206. Constante de dissociation, 207. P. E. Verkade.
- Acide α -dihydrocampholénique (α -campholanique).** Prép. prop., 68—71; Amide. prép. prop., 70; Anilide. prép. prop., 71; Éther éthylique. prép. prop., 71. J. R. N. van Kregten.
- Acide β -dihydrocampholénique (β -campholanique) (racémique).** Prép. prop., 72 et 73; Amide. prép. prop., 72, Anilide, 74; Éther éthylique. prép. prop., 73. J. R. N. van Kregten.
- Acides α - et β -dihydrocampholéniques.** Table comparative des prop. phys., 74. J. R. N. van Kregten.
- Acide- β -dihydrocampholénique monobromé,** Éther éthylique. Prép., 75. J. R. N. van Kregten.
- Acide fumrique.** Influence de l'acide borique sur la conductibilité, 170. J. Böeseken et P. E. Verkade.
- Acide glutaconique.** Influence de l'acide borique sur la conductibilité, 171. J. Böeseken et P. E. Verkade.
- Acide glutarique.** Influence de l'acide borique sur la conductibilité, 170. J. Böeseken et P. E. Verkade.
- Acide hexylique.** Voir: acide diéthylacétique.
- Acide hydroxymercuriallylmalonique (anhydride).** Prép., 310. Einar Biilmann et Mlle Agnes Hoff.
- Acide imino-diacétique.** Prép. prop. Combinaison avec l'acide azotique, 99. Éther-sel avec l'acide azotique, 102. Diamide avec l'acide azotique, 104. Dinitrile avec l'acide azotique, 105. A. P. N. Franchimont et J. V. Dubsky.
- Acide isopropylacétique.** Prép. prop. constante de dissociation, 196. Anilide, 197. P. E. Verkade.
- Acide isopropylmalonique.** 196. P. E. Verkade.
- Acide itaconique.** Vitesse de réaction de l'eau de brome, 318. Einar Biilmann.
- Acide maléique.** Influence de l'acide borique sur la conductibilité, 170. J. Böeseken et P. E. Verkade.

Acide maléique. Combinaison complexe de mercure, 300. Einar Biilmann et Mlle Agnes Hoff. Vitesse de réaction de l'eau de brome, 318. Einar Biilmann et Mlle Agnes Hoff.

Acide malonique. Influence de l'acide borique sur la conductibilité, 196. J. Bœseken et P. E. Verkade.

Acide mésaconique. Vitesse de réaction de l'eau de brome, 318. Einar Biilmann.

Acide méthyléthylacétique. Prép. propr. const. de diss. 203. Anilide, 201. P. E. Verkade.

Acide nitro-iminodiacétique. Prép. propr. 99. Sel de potassium neutre et acide, 100. Éther-sel diméthylique, 102. Diamide, 104. Dinitrile, 106. A. P. N. Franchimont et J. V. Dubsky.

Acide oxalique. Influence de l'acide borique sur la conductibilité, 169. J. Bœseken et P. E. Verkade.

Acide succinique. Influence de l'acide borique sur la conductibilité, 170. J. Bœseken et P. E. Verkade.

Acide valérique. Voir: acide isopropylacétique et acide méthyléthylacétique.

Alcool acetylpropyle. Propriétés pour caractériser le corps comme sucre, 360. Table. H. C. Milius et N. Schoorl.

Alcool allylique. Combinaison complexe de mercure. Einar Biilmann et Mlle Agnes Hoff.

Alcool diacétone. Propriétés chimiques pour caractériser le corps comme sucre, 360. Table. H. C. Milius et N. Schoorl.

Aldéhyde glycolique. Propriétés pour caractériser le corps comme sucre, 360 Table. H. C. Milius et N. Schoorl.

Aldéhyde hydronitrile. Propriétés pour caractériser le corps comme sucre, 360. Table. H. C. Milius et N. Schoorl.

Aldéhyde lactique. Propriétés pour caractériser le corps comme sucre, 360. Table. H. C. Milius et N. Schoorl.

Aldéhyde tiglique. Prép. constantes physiques, pt. d'éb. réfraction, exaltation, 224. Table. C. J. Enklaar.

Aldol. Propriétés pour caractériser le corps comme sucre, 360. Table. H. C. Milius et N. Schoorl.

Alkyle groupe. Influence de la masse sur la vitesse de réaction, 201. P. E. Verkade.

Allo-ocimène. Formule de const., 217. réfract. exaltation, 225, 364. C J Enklaar.

Amino-acides. Sur quelques dérivés, 281. J. Th. Bornwater.

3. Amino benzhydrol. Prép. propr., 260. P. J. Montagne.

3. Amino benzophénone. Prép. propr. action d'une solution alcoolique de potasse caustique, 260—261 P. J. Montagne.

Analyse élémentaire de substances volatiles et difficilement combustibles, 244. C. J. Euklaar.

Anhydrides d'acides de la série grasse, vitesse d'hydratation, 194—211. Analogie avec les éther-sels et éther-oxydes, 211. P. E. Verkade.

Anhydride diéthylacétique. Prép. propr., 208. Constante d'hydratation, 209. P. E. Verkade.

Anhydride isopropylacétique. Prép. propr., 197. Vitesse d'hydratation, constante d'hydratation, 198. P. E. Verkade.

Anhydride méthyléthylacétique. Prép. propr., 204. Constante d'hydratation, 205. P. E. Verkade.

Anilide de l'acide isopropylacétique, 196. de l'acide méthyléthylacétique, 204. P. E. Verkade.

Anisol la nitration quantitative est impossible, 25 Mlle J. M. A. Hoeflak.

L-Arabinose p-tolylhydrazone. Prép. propr., 347. A. W. van der Haar.

Argent. Dosage microchimique de platine en présence d'or et d'argent, 285. M. van Breukeleveen.

B.

Benzoïne. Propriétés pour caractériser le corps comme sucre, 360.

Table. H. C. Milius et N. Schoorl.

Benzoyl-d-aminovalérianate d'éthyle. Prép. propr., 282. J. Th. Bornwater.

Benzoylcarbinol. Propriétés pour caractériser le corps comme sucre, 360. Table. H. C. Milius et N. Schoorl.

Benzoyl-d-diaminovalérianate d'éthyle (chlorhydrate), 283. J. Th. Bornwater.

Brome, eau de brome, action sur les dérivés de l'éthylène. Le brome est additionné principalement sous forme d'acide hypobromeux et non pas comme brome, 314. Action sur l'acide fumarique, 317. Vitesse de réaction, sur les acides maléique, mésaconique, itaconique, acrylique et crotonique. Tableau de vitesse des réactions, 318. Einar Biilmann.

- α -Bromisocapronylglycinate d'éthyle.** Prép. propr., 252. J. Th. Bornwater.
- 4. Bromo-3-amino-benzhydrol.** Prép. action d'une sol. alcool. de potasse caustique, 265. P. J. Montagne.
- 4. Bromo-3'-amino-benzhydrol.** 267. P. J. Montagne.
- 4. Bromo-3-amino-benzophénone.** Prép. propr. action d'une solution alcoolique de potasse caustique, 264. P. J. Montagne.
- 4. Bromo-3'-amino-benzophénone.** 266. "
- Butadiènes méthylés.** Constantes réfractométriques, tableau 238. C. J. Enklaar.
- C.**
- Carbonate de p-crésyle.** Prép. propr., 272. Nitration, 273. Dosage des isomères, 274. Présence de dinitrocrésol, 276. Essais quantitatifs, 278. Nitration en milieu sulfurique; Considérations théoriques. 279. A. F. Holleman et Mlle J. M. A. Hoeflake.
- Carbonate de méthyle et de phényle.** Préparation, pt. d'eb. 29. Nitration, 57. Mlle J. M. A. Hoeflake.
- Carbonate de méthyle et de p-nitrophényle.** Prép. 61. Mlle J. M. A. Hoeflake.
- Carbonate diphenylique.** Préparation, pt. d. f. 29. Nitration, 57. Mlle J. M. A. Hoeflake.
- Carbonate diphenylique p. p-nitré.** Préparation, 61. Mlle J. M. A. Hoeflake.
- Cétones.** Action d'une solution alcoolique de potasse caustique, 258. P. J. Montagne.
- Chloracétyl-aspartate diéthylique.** Prép., 283. J. Th. Bornwater.
- Chlore** formation pendant la photolyse de chlorures d'acides, 179. S. C. J. Olivier.
- Chloro-acétanilide métá.** Prép. nitration, dosage des isomères dans le produit de nitration, 147—152. A. F. H. Lobry de Bruyn.
- Chloro-acétanilide ortho.** Prép. nitration, dosage des isomères dans le produit de nitration, 135—146. A. F. H. Lobry de Bruyn.
- Chloro-acétanilide para.** Prép. nitration, dosage des isomères dans le produit de nitration 127—135. A. F. H. Lobry de Bruyn.
- 4-Chloro-3-amino benzhydrol.** Prép propr., 263. P. J. Montagne.

4-Chloro-3-aminobenzophénone. Prép. propr. action d'une solution alcoolique de potasse caustique, 262. P. J. Montagne.

4-Chloro-3'-aminobenzophénone. Prép. propr. action d'une solution alcoolique de potasse caustique, 265. P. J. Montagne.

Chloro-aniline métâ. Nitration en solution sulfurique, 157. Dosage des isomères dans le produit de nitration, 158. A. F. H. Lobry de Bruyn.

Chloro-aniline ortho. Nitration en solution sulfurique, 155. Dosage des isomères dans le produit de nitration, 156. A. F. H. Lobry de Bruyn.

Chloro-aniline para. Nitration dans de l'acide sulfurique concentré, 153. Dosage des isomères dans le produit de nitration, 154. A. F. H. Lobry de Bruyn.

Chloroforme. Comme dissolvant pour la photolyse de chlorures d'acides, 117. J. C. S. Olivier.

Chlorures d'acides. Décomposition photochimique, 117. S. C. J. Olivier.

Chlorure d'acétyle. Décomp. photochimique, 117. S. C. J. Olivier.

Chlorure benzène sulfonique. Décomp. photochimique, 117, S. C. J. Olivier.

Chlorure de benzoyle. Décomp. photochimique, 117. S. C. J. Olivier.

Chlorure de chloracétyle. Décomp. photochimique, 117. S. C. J. Olivier.

Chlorure p-chlorobenzènesulfonique. Décomp. photochimique, 117—124. S. C. J. Olivier.

Chlorure nitrobenzènesulfonique. Décomp. photochimique, 117—124. S. C. J. Olivier.

Chlorure p-toluenesulfonique. Décomp. photochimique, 117—124. S. C. J. Olivier.

Chlorure d'oxalyle. Action sur quelques dérivés aminés, 254. J. Th. Bornwater.

Combinaison complexes de platine et de mercure, 306. De l'acide allylacétique, 307 et allylmalonique, 308. Voir aussi complexité. Einar Biilmann et Mlle Agnès Hoff.

Complexité de quelques combinaisons organiques de mercure, 289. Degré de complexité, 290 l'étermination de la complexité, méthodes, 293—294. Complexité des combinaisons organiques de mer-

cure avec l'alcool allylique, 295. Acide crotonique, 298. Acide maléique, 300. Influence de la concentration des ions hydrogène, 302. Affinité des réactions, 304. Einar Biilmann et Mlle Agnes Hoff.

Concentration. Influence sur la photolyse de chlorures d'acides, 125. S. C. J. Olivier.

Constante de vitesse de saponification de l'acétate d'éthyle par les chlorures de la formaldoxime, 13; et de l'inversion du saccharose, 16. Tableau des constantes, 17. C. H. Sluiter.

Crismer. Application de la méthode Crismer pour déterminer la teneur en o-nitrophénol, 36. Mlle J. M. A. Hoeflake.

D.

Décomposition photochimique de quelques chlorures d'acides, 117.

Produits de décomposition, 118, influence de l'humidité, 122, du dissolvant, 123, des chlorures, 124, de la concentration, 125, S. C. J. Olivier.

Dibenzoyl-propènemiamine. 189. B. Sjollema et Mlle A. J. H. Kam.

4. 4' Dibromo-3-aminobenzhydrol. Action d'une sol. alcool. de potasse caustique, 269. P. J. Montagne.

4. 4' Dibromo-3-aminobenzophénone. Action d'une solution alcoolique de potasse caustique, 269. P. J. Montagne.

4. 4' Dichloro-3-aminobenzhydrol. Action d'une solution alcoolique de potasse caustique, 268. P. J. Montagne.

4. 4' Dichloro-3-aminobenzophénone. Action d'une solution alcoolique de potasse caustique, 268. P. J. Montagne.

Diènes. Points de fusion, 247. C. J. Enklaar.

Digitoxose. Propriétés chimiques pour caractériser le corps comme sucre, 360. Table. H. C. Milius et N. Schoorl.

α. α. Diméthylbutadiène. Pt. d'eb. const. de réfract., 238. Pt. d. f., 248 C. J. Enklaar.

β. γ. Diméthylbutadiène. Pt. d'eb. const. de réfract., 240. P. d. f., 248. C. J. Enklaar.

Diméthylcétol. Propriétés pour caractériser le corps comme sucre, 360. Table. H. C. Milius et N. Schoorl.

2. 6. Diméthyloctane (décane). Propr. pt. d'eb. const de réfr., 243. pt. d. t. 249. C. J. Enklaar.

Dinitro chloro-acétanilide. Prép., 128. A. F. H. Lobry de Bruyn.

Dinitro-p. crésol. Formation pendant la nitration du carbonate de p. crésyle, 276. A. F. Holleman et Mlle J. M. A. Hoeflake.

Dinitrophénol 2.4. Formation pendant la nitration des dérivés du phénol, 63. Mlle J. M. A. Hoeflake.

Dioxyacétone. Prép., 186, transformation en méthylglyoxal, 186, en méthylimidazol, 190, action de l'hydrate d'hydrazine, 191, pas de condensation avec la thio-urée, 185, transformation par l'acide sulfurique, 188. B. Sjollema et Mlle A. J. H. Kam. Propriétés pour caractériser le corps comme sucre, 360. Table. H. C. Milius et N. Schoorl.

Dioxyde de manganèse. Dissolution dans des acides organiques, 179. J. Böeseken et P. E. Verkade.

Dissolvant. Influence sur la photolyse de chlorures d'acides, 123. S. C. J. Olivier.

Dosage. Microchimique de platine en présence d'or et d'argent, 285. M. van Breukelen.

E.

Éther comme dissolvant pour la photolyse, 124. S. C. J. Olivier.

Éther chloré. Formation pendant la photolyse de chlorure d'acides en solution éthérée, 119. S. C. J. Olivier.

Etincelle électrique comme pulvériseur de solutions pour obtenir de la lumière monochromatique, 110. G. Hirschel.

F.

Formaldéhyde. Formation dans la glycolyse, 180. Préparation de méthylimidazol, 188. B. Sjollema et Mlle A. J. H. Kam.

Formaldoxime. Constitution des chlorures et la force des bases dont ils dérivent, 1—23. C. H. Sluiter.

[La formaldoxime donne avec HCl un sel contenant des molécules égales de l'oxime et d'HCl, et un sel contenant 3 mol. d'oxime pour 1 mol. HCl. Discussion de deux formes de la formaldoxime, et explication des propriétés de la formaldoxime suivant ces deux formules, interprétation de la décomposition hydrolytique].

Fucose p-tolylhydrazone. Prép. propre, 350. A. W. v. der Haar.

Fumaryl-di-glycinamide. Prép. propre, 254. J. Th. Bornwater.

Fumaryl-di-glycinate-diéthylique. Prép., 254. J. Th. Bornwater.

G.

d-Galactose p-tolylhydrazone. Prép. propre, 351. A. W. v. d. Haar.
Géraniolène. Pt. d. f., 248. C. J. Enklaar.

d-Glucose p-tolylhydrazone. 347. A. W. v. d. Haar.

Glycolyse. Formation de méthyl-glyoxal et de formaldéhyde dans la glycolyse, 180. B. Sjollema et Mlle A. J. H. Kam.

Glyoxal. Propriétés chimiques pour caractériser le corps comme sucre, 358, 360. Table. H. C. Milius et N. Schoorl.

H.

Hexadiène 2, 4. Pt. d'eb. constantes réfractométriques, 238.

Pt. d. f. 248. C. J. Enklaar.

Humidité. Influence sur la photolyse de chlorures d'acides, 122. S. G. J. Olivier.

Hydratation. Vitesse et constantes des anhydrides d'acides de la série grasse, 194—211. P. E. Verkade.

Hydrocarbures (diènes). Points de fusion, 247. G. J. Enklaar.

Hydroxylamine. Formation par décomposition hydrolytique de la formaldoxime, 20. C. H. Sluiter.

I.

Iodure de potassium. Action sur l'acide α . β -dibromopropionique, 319—327; sur l'acide dibromosuccinique, 328. Einar Biilmann.

Isoprène. Pt. d'eb. et const. réfr., 239. Pt. d. f. 243. C. J. Enklaar.

Isovalérate de phényle. Préparation, propriétés, 33. Nitration, 59. Mlle J. M. A. Hoetlae.

Iminodiacétimide. Préparation; combinaison avec l'acide chlorhydrique et avec l'acide azotique, 88. A. P. N. Franchimont et J. V. Dubsky.

Iminodiacétate-diméthylique. Combinaison avec l'acide iodhydrique, 94. A. P. N. Franchimont et J. V. Dubsky.

Inversion du saccharose par les chlorures de la formaldoxime, 16. C. H. Sluiter.

L.

Luff. Essai de Luff comme propriété caractéristique des sucres, 358—362. H. C. Milius et N. Schoorl.

Lumière monochromatique. Méthode pour l'obtenir, 110. G. Hirschel.

M.

d-Mannose p. tolylhydrazone. Prép. propre., 350. A. W. v. d. Haar.
Mercure. Complexité de quelques combinaisons organiques de mercure. (Voir aussi complexité), 289—306. Einar Biilmann et Mlle Agnes Hoff.

Métasaccharopentose. Propriétés chimiques pour caractériser le corps comme sucre, 360. Table. H. C. Milius et N. Schoorl.

Méthylglyoxal. Préparation, 186. Bissemicarbazone, 189. Action de l'hydrate d'hydrazine, 191. Préparation de méthylimidazol, 188. Condensation avec la thio-urée, 185. B. Sjollema et Mlle A. J. H. Kam.

Méthylglyoxime. Prép., 187. B. Sjollema et Mlle A. J. H. Kam.

Méthyl-5-heptadiène 1. 5. ol. 4. Prép., 224. Pt. d'éb.; const. physiques, réfract. exaltation, absorption d'oxygène, dédoublement en octatriène et eau, 226. C. J. Enklaar.

Méthyl-5-heptatriène 1. 3. 5. (octatriène). Prép., 223—226. Pt. d'éb.; réfract. exaltation, hydrogénéation, polymérisation par le sodium, 228. Propr. du produit de polymérisation (caoutchouc artificiel), absorption d'oxygène. C. J. Enklaar.

Méthylimidazol. Prép. par le méthylglyoxal et la formaldéhyde, 188, par la dioxyacétone, 190, oxalate, 189. B. Sjollema et Mlle A. J. H. Kam.

Méthyliminodiacétamide. Prép. propre., 95. Combinaisons avec l'acide chlorhydrique et l'acide azotique, 96. A. P. N. Franchimont et J. V. Dubsky.

Méthyliminodiacétimide. Prép. propre., 97. Combinaisons avec l'acide chlorhydrique et l'acide azotique, 98. A. P. N. Franchimont et J. V. Dubsky.

Méthyl-5-octadiène 1. 5. ol. 4. Prép. propre. phys., 230. réfract. exaltation, déhydratation, 231. C. J. Enklaar.

Méthyl-5-octatriène 1. 3. 5 (nonatriène). Prép. pt. d'éb. réfract. exaltation, 233. Pt. d. f. 249. C. J. Enklaar.

Microchimie. Dosage microchimique de platine en présence d'or et d'argent, 285. M. van Breukelen.

N.

Nitration du carbonate de p-crésyle, 271. A. F. Holleman et Mlle J. M. A. Hoeflake.

Nitration. Quantitative de quelques dérivés du phénol. Phosphate monophénylique, 55. Phosphate diphénylique, 56. Phosphate triphénylique, 55. Carbonate neutre de phényle, 57. Carbonate de méthyle et de phényle, 57. Acétate, isovalérate et stéarate de phényle, 59. Mlle J. M. A. Hoeflake.

3-Nitrobenzophénone. Prép. propre, 260. P. J. Montagne.

Nitrochloro-acétanilides, 2. 4. Prép. 127; **3. 4.** Prép. 128; **4. 2.** Prép. 135; **5. 2.** Prép. 136; **6. 2.** Prép. 137; **4. 3.** Prép. 147; **6. 3.** Prép. 147. Dosage des isomères, 152, 156, 160. Considération théorique sur la quantité des isomères formés, 161—165. A. F. H. Lobry de Bruyn.

Nitrochloroaniline, 2. 4. Prép., 127. **3. 4.** Prép. courbe de fusion, 131. Formation pendant la nitration de la p-chloroaniline; dosage des isomères, 153. A. F. H. Lobry de Bruyn

Nitrochloroaniline, 4. 2. Prép., 155. **5. 2.** Prép. 155. Formation pendant la nitration de l'o-chloroaniline, dosage des isomères, 155. A. F. H. Lobry de Bruyn.

Nitrochloroaniline, 4. 3. Prép., 258. **6. 3.** Prép. 159. Formation par nitration de la m-chloroaniline, dosage des isomères, 159. A. F. H. Lobry de Bruyn.

Nitro p. crésol $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2\cdot\text{OH}$ **1. 2. 4.** Prép. 272. Dosage, 274. $\text{CH}_3\cdot\text{NO}_2\cdot\text{OH}$ **1. 3. 4.** Prép., 273. Dosage, 274. A. F. Holleman et Mlle Hoeflake.

Nitrophénol-ortho. Détermination de la quantité dans les produits nitrés et saponifiés, à l'aide de la variation de la température critique de dissolution du système: eau + phénol par un troisième constituant, 48. Mlle J. M. A. Hoeflake.

Nitro-iminodiacétimide. Prép. propre, 89. A. P. N. Franchimont et J. V. Dubsky.

O.

Ocimène. Formule de constitution, 217. Constante réfractométrique, 241, 364. C. J. Enklaar.

Or. Dosage microchimique de platine en présence d'or et d'argent, 285. M. van Breukelen.

Osazone. Formation d'osazone, propriété caractéristique des sucres, 356. H. C. Milius et N. Schoorl.

Oxalyl-di-(aspartate diéthylique). Prép. propre, 256. J. Th. Bornwater.

Oxalyl-di-leucylglycinate d'éthyle. Prép. propr., 253. J. Th.

Bornwater.

Oxalyl-di-(phénylalaninate d'éthyle). Prép. propr., 255. J. Th.

Bornwater.

Oxalyl-di-sarcosinate d'éthyle. Prép. propr., 251. J. Th. Bornwater.

I^e.

Peroxyde d'éthyle. Formation pendant la photolyse de chlorures d'acides en solution éthérée, 125. S. C. J. Olivier.

Phénétol la nitration quantitative est impossible, 25. Mlle J. M. A. Hoeflake.

Phényl alaninamide. Prép. propr., 256. J. Th. Bornwater.

Phényl alaninate d'éthyle. Prép., 255. J. Th. Bornwater.

Phosphate diphenylique. Préparation, prop., 27. Anhydre et hydrate, 2 aq., 27. Nitration, 56. Mlle J. M. A. Hoeflake.

Phosphate diphenylique paranitré. Préparation, propriétés, hydrate, 60. Mlle J. M. A. Hoeflake.

Phosphate monophényle. Préparation, propriétés, 26. Nitration, 55. J. M. A. Hoeflake.

Phosphate monophényle p-nitré. Préparation, 61. Mlle J. M. A. Hoeflake.

Phosphate triphényle. Préparation, pt. d. f., 28. Nitration, 55. Mlle J. M. A. Hoeflake.

Phosphate triphényle p-nitré. Préparation, 60. Mlle J. M. A. Hoeflake.

Photolyse de quelques chlorures d'acides, 117. Influence de l'humidité, 122. Produits de décomposition, 118. Influence du dissolvant, 123. de la concentration, 125. des chlorures, 124. S. C. J. Olivier.

Pipette pour mesurer des solutions de substances très volatiles, 315. Einar Biilmann.

Platine. Dosage microchimique en présence d'or et d'argent, 285.

M. v. Breukelenveen. Combinaisons complexes, 306. Einar Biilmann et Mlle Agnes Hoff.

Points de fusion de quelques hydrocarbures (diènes) possédant un système de liaisons doubles conjuguées, 247. C. J. Enklaar.

Potasse caustique. Action sur les cétones en solution alcoolique, 258. P. J. Montagne.

Pulvérisateur de solutions pour obtenir de la lumière monochromatique, 110. G. Hirschel.

R.

Réduction. Pouvoir réducteur comme propriété caractéristique des sucres, 354. H. C. Milius et N. Schoorl.

Relation réductrice Fehling-Luff, estimation pour identifier un corps comme sucre, 358, 360, 362. H. C. Milius et N. Schoorl.

S.

Saponification de l'acétate éthylique par les chlorures de la formaldoxime, 5. C. H. Sluiter.

Sarcosinate d'éthyle. Action sur le chlorure d'oxalyle, 251. J. Th. Bornwater.

Série grasse. Vitesse d'hydratation des anhydrides de quelques acides, 194—213. P. E. Verkade.

Stéarate de phényle. Préparation, propriétés, 33. Nitration, 59. Mlle J. M. A. Hoeflake.

Structure des acides campholéniques, 64. J. R. N. van Kregten.

Sucres définition chimique-analytique, 352. Groupement typique des sucres, carbonyle et carbinol, 354. (Définition chimique). Définition analytique : 1. pouvoir réducteur, 354. 2. essai de Trommer, 355. 3. formation d'osazone, 356. Sucres ouverts, 361. Sucres fermés, 361. H. C. Milius et N. Schoorl.

T.

p. Tolylhydrazine réactif pour l'identification des monosaccharides, 346. A. W. v. d. Haar.

p. Tolylydrazones de l-arabinose, 347. d. glucose, 347. rhamnose, 348. d. mannose, fucose, 350. d. galactose, 351. A. W. v. d. Haar.

Transposition moléculaire de Beckmann de la formaldoxime, 19. C. H. Sluyter.

2. 3. 6. Tricéto-5-benzylpipérazine. 256. J. Th. Bornwater.

1. 1. 2. Triméthyl-cyclopentanone 3. Prép. propr., 77; **oxime.** Prép. propr., 78; **semicarbazone.** Prép. propr., 78; **dérivé benzylidénique.** Prép. propr., 78. J. R. N. van Kregten.

Trommer. Essai de Trommer comme propriété distinctive des monosaccharides, 355—361. H. C. Milius et N. Schoorl.

V.

Vitesse d'hydratation des anhydrides de la série grasse, 194—211.

P. E. Verkade.

Vitesse de réaction de l'eau de brome avec les acides fumrique, maléique, mésaconique, itaconique, acrylique, crotonique, 318; de l'iodure de potassium avec l'acide α - β dibrompropionique 319—327; avec l'acide dibromsuccinique, 328. Einar Biilmann.

TABLE DES FORMULES DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

Groupe C₁.

1. II.

CH₂O. Formaldéhyde, 181—188.

1. III.

CH₂OH. Formaldoxime, 1—23.

Groupe C₂.

2. II.

C₂H₂O₂. Glyoxal, 360. Table.

C₂H₂O₄. Acide oxalique, 169.

C₂H₄O₂. Aldéhyde glycolique, 360 Table.

C₂O₁Cl₂. Chlorure d'oxalyle, 250—257.

2. III.

C₂H₂OCl₂. Chlorure de chloracétyle, 117.

C₂H₃OCl. Chlorure d'acétyle, 117.

Groupe C₃.

3. II.

C₃H₄O₂. Acide acrylique, 318. Méthylglyoxal, 180, 186, 188, 191.

C₃H₄O₄. Acide malonique, 170.

C₃H₆O. Alcool allylique, 295.

C₃H₆O₂. Acétol, 360. Table. Aldéhyde hydracrylique, 360. Table. Aldéhyde lactique, 360. Table.

C₃H₆O₃. Dioxyacétone, 185, 190, 191, 360. Table.

3. III.

- $C_5H_4O_2Br_2$. Acide α - β .dibrompropionique, 319.
 $C_5H_6O_2N_2$. Méthylglyoxime, 187.

Groupe C₄.

4. II.

- $C_4H_4O_4$. Acide fumarique. Acide maléique, 170, 171, 300, 317, 318.
 $C_4H_5N_1$. Iminodiacétoneitrile, 105.
 $C_4H_6O_3$. Acide crotonique, 298—318.
 $C_4H_6O_4$. Acide succinique, 170.
 $C_4H_6N_2$. Méthylimidazol, 188, 190.
 $C_4H_8O_2$. Diméthylcétol, 360. Table. Aldol, 360. Table.

4. III.

- $C_4H_4O_2N_4$. Nitro-iminodiacétoneitrile, 106.
 $C_4H_4O_2Br_2$. Acide dibromsuccinique, 318.
 $C_4H_5O_2N_3$. Nitro-iminodiacétimide, 89.
 $C_4H_6O_2N_2$. Iminodiacétimide, 87. + NO₃H 88 + HCl 88.
 $C_4H_6O_6N_2$. Acide nitro-iminodiacétique, 99.
 $C_4H_8O_4N_4$. Nitro-iminodiacétidamide, 104.

Groupe C₅.

5. I.

- C_5H_8 . Isoprène. 239, 248.

5. II.

- $C_5H_6O_4$. Acide glutaconique, 171. Acide itaconique,
 Acide mésaconique.
 C_5H_8O . Aldéhyde tiglique, 244.
 $C_5H_8O_2$. Acide allylacétique, 297, 307.
 $C_5H_8O_4$. Acide glutarique, 170.
 $C_5H_{10}O_2$. Acide isopropylacétique, 195. Acide méthyl-
 éthylacétique, 202. Alcool diacétone, 360. Table.
 $C_5H_{10}O_4$. Metasaccharopentose, 360.

5. III.

- $C_5H_8O_2N_2$. Méthyliminodiacétimide, 96.
 $C_5H_{10}O_2N_6$. Bissemicarbazone du méthylglyoxal, 187.

- $C_5H_{11}O_2N$. Sarcosinate d'éthyle, 251.
 $C_5H_{11}O_2N_3$. Méthyliminodiacétidamide, 95.

Groupe C₆.

6. I.

- C_6H_{10} . Hexadiène 2.4., 238, 248. α, α . Diméthylbutadiène, 238, 240. β, γ . Diméthylbutadiène, 240, 248.

6 II.

- $C_6H_8O_4$. Acide allylmalonique, 308.
 $C_6H_{10}O_4$. Acide adipique, 170.
 $C_6H_{12}O_2$. Acide diéthylacétique, 206.
 $C_6H_{12}O_2$. Alcool diacétionique, 360. Table.
 $C_6H_{12}O_4$. Digitoxose, 360. Table.

6. III.

- $C_6H_4O_5N_1$. Dinitrophénol 2.4, 63; p., 49.
 $C_6H_5O_3N$. Nitrophénol o., 48, 63. p. 49.
 $C_6H_6O_4Hg$. Acide hydroxymercuri-allylmalonique, 310.
 C_6H_6NCl . Chloraniline o. m. p., 153, 155, 157, 165.
 $C_6H_6O_4P$. Phosphate monophénylique, 26, 55.
 $C_6H_8O_3N_1$. Acétyliminodiacétimide, 91.
 $C_6H_{10}O_6N_2$. Nitro-iminodiacétate diméthylique, 103.
 $C_6H_4O_2N$. Iminodiacétate diméthylique, 102. \leftarrow HJ, 94.

6. IV.

- $C_6H_4O_2ClS$. Chlorure p. chlorbenzènesulfonique, 117, 124.
 $C_6H_5O_2ClS$. Chlorure benzènesulfonique, 117, 124.
 $C_6H_5O_2N_2Cl$. Nitrochloranilines 1.2.4; 1.2.5; 1.3.4; 1.3.6;
 153—166.
 $C_6H_6O_6NP$. Phosphate p. nitrophénylique, 61.

6. V.

- $C_6H_4O_2NCIS$. Chlorure m. nitrobenzènesulfonique, 117, 124.

Groupe C₇.

7. III.

- C_7H_6OCl . Chlorure de benzoyle, 117.
 $C_7H_6O_5N_2$. Dinitroanisol. Dinitro p. crésol, 277.

$C_7H_7O_3N$. Nitro p. crésol 1. 2. 4; 272. 1. 3. 4; 273.

$C_7H_{13}O_3N$. Méthyliminodiacétate diméthylique, 95.

7. IV.

$C_7H_9O_2ClS$. Chlorure p. toluènesulfonique, 117, 124.

Groupe C_8 .

8. I.

C_8H_{11} . Octatriène = méthyl 5 heptatriène 1. 3. 5; 223, 226.

8. II.

$C_8H_9O_2$. Acétate de phényle, 32, 59. Benzoylcarbinol, 360. Table.

$C_8H_8O_3$. Carbonate de méthyle et de phényle, 29, 57.

$C_8H_{14}O$. Méthyl 5 heptadiène 1. 5. ol 4., 224, 226.

1. 1. 2. Triméthylcyclopentanone 3, 77.

8. III.

$C_8H_9O_2N$. Carbonate de méthyle et de nitrophényle, 61.

$C_8H_{12}O_2N_4$. Fumaryl diglycinamide, 253.

$C_8H_{15}ON$. 1. 1. 2. Triméthylcyclopentanone 3 oxime, 78.

8. IV.

$C_8H_6O_5N_3Cl$. 2. 6 Dinitro 4. chloro-acétanilide, 128.

$C_8H_7O_3N_2Cl$. Nitrochloro-acétanilides, 127, 150.

C_8H_8ONCl . Chloro-acétanilides o. m. p., 127—161.

Groupe C_9 .

9. I.

C_9H_{11} . Nonatriène. (Méthyl 5 octatriène 1. 3. 5). 249.

C_9H_{16} . Géraniolène, 248.

9. II.

$C_9H_{13}O$. Méthyl 5 octadiène 1. 5. ol 4., 230, 231.

9. III.

$C_9H_{12}ON_2$. Phénylalanine amide, 255.

$C_9H_{11}ON_3$. 1. 1. 2. Triméthylcyclopentanone 3. semicarbazone, 78.

Groupe C₁₀.**10. I.**

- C₁₀H₁₆.** Ocimène, 241; allo-ocimène, 235, 364.
C₁₀H₂₂. Décané. (2. 6 diméthyloctane), 243.

10. II.

- C₁₀H₁₆O₂.** Acide campholénique α et β , 64, 68, 69.
Acide β . Δ' . campholénique, 75.
C₁₀H₁₈O₂. Acide dihydrocampholénique α et β .
(α campholanique), 69, 71, 72, 73.
C₁₀H₁₈O₃. Anhydride isopropylacétique, 197 et méthyléthylacétique, 203.

10. III.

- C₁₀H₁₉ON.** Acide dihydrocampholénique α et β , 70, 72.

10. IV.

- C₁₀H₁₆O₅Cl.** Chloracétyleaspartate diéthylique, 283.
C₁₀H₁₈O₃NBr. α Bromisocapronylglycinat d'éthyle, 253.

10. V.

- C₁₀H₂₂O₄N₄Cl₆Pt₃** [CH₃ = CHCH₂CH₂COOHP(Cl)₂] Pt(NH₃)₄, 308.

Groupe C₁₁.**11. II.**

- C₁₁H₁₄O₂.** Isovalérat de phényle, 33, 59.

11. III.

- C₁₁H₁₀O₃N₂.** 2. 3. 6. Tricéto 5. benzylpipérazine, 256.
C₁₁H₁₅ON Anilide isopropylacétique, 197.
Anilide méthyléthylacétique, 204.
C₁₁H₁₁O₂N Phénylalaninate d'éthyle, 255.

Groupe C₁₂.**12. II.**

- C₁₂H₂₂O₂** α et β Dihydrocampholénate d'éthyle,
71, 73.
C₁₂H₂₂O₃ Anhydride diéthylacétique, 206.

12. III.

- $C_{11}H_{11}O_4P$. Phosphate diphénylique, 27, 56.
 $C_{11}H_{16}O_2N_2$. Amide benzoyl d'aminovalérique, 283.
 $C_{11}H_{18}O_4N_2$. Fumaryl diglycinate d'éthyle, 255.
 $C_{11}H_{20}O_6N_2$. Oxalyl di(sarcosinate d'éthyle), 251.
 $C_{11}H_{27}O_2Br$. Acide β -dihydrocampholénique monobromé.
 Ether éthylique, 75.

12. IV.

- $C_{11}H_9O_3N_3P$. Phosphate diphénylique p. nitré, 60.

Groupe C_{13} .

13. II.

- $C_{13}H_{10}O_3$. Carbonate diphénylique, 29, 57.

13. III.

- $C_{13}H_9O_2N_2$. Carbonate diphénylique p.p. nitré, 61.
 $C_{13}H_9O_3N$. 3. Nitrobenzophénone, 260.
 $C_{13}H_{11}ON$. 3. Aminobenzophénone, 260, 261.
 $C_{13}H_{13}ON$. 3. Aminobenzhydrol, 260.
 $C_{13}H_{20}O_4N_2$. p. Tolylydrazone de rhamnose, 348; de fucose, 349.
 $C_{13}H_{20}O_5N_2$. p. Tolylydrazone de d. glucose, 347, de mannose, 350, de galactose, 351.

13. IV

- $C_{13}H_9ONCl_2$. 4. 4'. Dichloro-3. aminobenzophénone, 268.
 $C_{13}H_9ONBr_2$. 4. 4'. Dibromo-3. aminobenzophénone, 369.
 $C_{13}H_{10}ONCl$. 4. Chloro-3. aminobenzophénone et 4 chloro-3'. aminobenzophénone, 262, 263.
 $C_{13}H_{10}ONBr$. 4. Bromo-3. aminobenzophénone et 4 bromo-3'. aminobenzophénone, 263, 266.
 $C_{13}H_{11}ONCl_2$. 4. 4' Dichloro-3. aminobenzhydrol, 268.
 $C_{13}H_{11}ONBr_2$. 4. 4' Dibromo-3. aminobenzhydrol, 269.
 $C_{13}H_{12}ONCl$. 4. Chloro-3. aminobenzhydrol et 4. chloro-3'. aminobenzhydrol, 263, 266.
 $C_{13}H_{12}ONBr$. 4. Bromo-3. aminobenzhydrol et 4. bromo-3'. aminobenzhydrol, 265, 267.

Groupe C₁₄.

14. II.

- $C_{14}H_{12}O_2$. Benzoïne, 360. Table.
 $C_{14}H_{14}O_3$. Carbonate de p. crésyle, 271—278.
14. III.

$C_{14}H_{19}O_2N$. Benzoyld-aminovalérianate d'éthyle, 282.

14. IV.

- $C_{14}H_{20}O_2N_2Cl$. Benzoyl d. diaminovalérat e d'éthyle + HCl, 283.

Groupe C₁₅.

15. II.

- $C_{15}H_{14}O_3$. Carbonate de p. crésyle, 272.
 $C_{15}H_{18}O$. Benzylidène 1.1.2, triméthylcyclopentanone 3, 78.

Groupe C₁₆.

16. III.

- $C_{16}H_{23}ON$. Anilide dihydrocampholénique α et β , 71, 74.

Groupe C₁₇.

17. III.

- $C_{17}H_{16}O_3N_2$. Dibenzoyl propénédiamine, 189.

Groupe C₁₈.

18. III.

- $C_{18}H_{15}O_4P$. Phosphate triphénylique, 28, 55.
 $C_{18}H_{28}O_{10}N_2$. Oxalyldi(aspartate diéthylique), 256.

18. IV.

- $C_{18}H_{12}O_{10}N_3P$. Phosphate triphénylique p. nitré, 60.

18. V.

- $C_{18}H_{17}O_{12}N_3Cl_9Pt_5$ [CH₂ = CH . CH(COOH)₂ Pt(Cl₃)₂ Pt(NH₃)₄], 308.

Groupe C₂₁.

22. III.

C₂₁H₃₈O₈N₄. Oxalyldi(leucylglycinate d'éthyle), 253.**Groupe C₂₄.**

24. II.

C₂₄H₄₀O₂. Stéarate de phényle, 33, 59.

24. III.

C₂₁H₃₈O₆N₂. Oxalyldi(phénylalaninate d'éthyle), 255.

ERRATA.

Page 180, ligne 3; au lieu de B. J. SJOLLEMA lire: B. SJOLLEMA.
„ **310**, ligne 11; au lieu de hydroxymercuriallylmaléique
lire: hydroxymercuriallylmalonique.

